UNTERSUCHUNGEN ZUM REAKTIVEN VERHALTEN VON α, β-UNGESÄTTIGTEN ACYL (DIPHENYL) PHOSPHANEN – SYNTHESE, STRUKTUR UND ISOMERIE STABILER DIPHOSPHORYLIERTER ENOLE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
EFSTATHIOS TAMOUTSIDIS
aus Akropotamia/Kilkis
Griechenland

1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547612_0042

UNTERSUCHUNGEN ZUM REAKTIVEN VERHALTEN VON α,β-UNGESÄTTIGTEN ACYL(DIPHENYL)PHOSPHANEN - SYNTHESE, STRUKTUR UND ISOMERIE STABILER DIPHOSPHORYLIERTER ENOLE

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Efstathios Tamoutsidis

aus Akropotamia/Kilkis

Griechenland

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung	23.02.1983
Dekan	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter	Prof. Dr. J. Strähle

M E I N E N E L T E R N

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter Leitung von
Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Ekkehard Lindner

möchte ich für die stete Aufmerksamkeit gegenüber meiner Arbeit, die Bereitstellung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen, sowie für die vielseitige Förderung meiner beruflichen Fortbildung sehr herzlich danken.

Den Herren Prof. Dr. J. Strähle, Dr. W. Hiller und Dipl.-Chem. R. Fawzi danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Ferner danke ich den Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie, Herrn W. Schober, Herrn H. Wurmstich, Frau C. Wagner, Frau A. Kretlow, Herrn G. Farag und Herrn P. Wegner, sowie meinen Kollegen, die mich im Verlauf der letzten Jahre begleitet haben.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	5
I.	Darstellung und Charakterisierung von methyl-, phenyl- und imidazolylsubstituierten α,β-ungesättigten Acyl(diphenyl)phosphanen und des (E)-2-Buten-1,4-dion-1,4-bis(diphenylphosphans)	5
1.	Darstellung und Eigenschaften	5
2.	Umsetzung von [(E)-3-Phenylpropenoyl]diphenylphosphan (1f) mit Imidazol	6
3.	Das Verhalten von [(E)-3-Phenylpropenoyl]diphenylphosphan (1f) gegenüber $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_2THF$	7
4.	Diskussion spektroskopischer Daten	8
4.1.	IR-, Raman- und NMR-Spektren	8
4.2.	Massenspektren	15
II.	Darstellung und Charakterisierung der α,β-ungesättigten Acyl(diphenyl)phosphanoxide 6, Ester 7 und des Enolethers 8	17
1.	Darstellung und Eigenschaften	17
2.	Diskussion spektroskopischer Daten	20
2.1.	IR-, Raman- und NMR-Spektren	20
2.2.	Massenspektren	28
III.	Darstellung und Charakterisierung der diphosphorylierten Enole 9,11,12, des Phosphinats 10 und des Alkohols 13	30

1. Darstellung und Eigenschaften 30
2. Diskussion spektroskopischer Daten 35
2.1. IR- und Raman-Spektren 35
2.2. NMR- und Massen-Spektren 37
3. Diskussion der Strukturen von (E)-9d und 10d . 44
IV. Darstellung und Charakterisierung unterschiedlich P-substituierter, α,β-ungesättigter Acylphosphanoxide und ihr Verhalten gegenüber Wasser und $HP(O)Ph_2$ 51
1. Darstellung und Eigenschaften 51
2. Diskussion spektroskopischer Daten 53
2.1. IR- und NMR-Spektren 53
2.2. Massenspektren 54
V. Weitere Versuche zur Darstellung und Charakterisierung imidazolyl- und triazolylsubstituierter, α,β-ungesättigter Acylphosphane 58
1. Darstellung und Eigenschaften 58
2. Diskussion spektroskopischer Daten 60

EXPERIMENTELLER TEIL 62

I. Allgemeine Vorbemerkungen 62
1. Arbeitsmethodik 62
2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 62
3. Bemerkungen zu den Analysen 63
4. Bemerkungen zu den Messungen 64
II. Darstellung der Acylphosphane 1 64
1. (2-Methylpropenoyl)diphenylphosphan (1c) 65
2. (3-Methylbutenoyl)diphenylphosphan (1d) 65

3. (2-Methylbutenoyl)diphenylphosphan (1e) 65
4. [(E)-3-Phenylpropenoyl]diphenylphosphan (1f) . 66
5. 1-N-(1-Diphenylphosphinyl-3-phenyl-2-propen-1-on-3-yl)imidazoliumchlorid (1g) 66
6. (E)-2-Buten-1,4-dion-1,4-bis(diphenylphosphan (1h) 67
III. Darstellung der Imidazolide 2 und 3 67
1. 3-Phenyl-3-diphenylphosphinyl-propionylimidazolid (2) 67
2. 3-Phenyl-3-diphenylphosphoryl-propionylimidazolid (3) 68
IV. Darstellung der ungesättigten, acylphosphan-substituierten Metallkomplexe 4 und 5 68
Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 4, 5f aus 1f und η^5-$C_5H_5Mn(CO)_3$ 68
1. (Dicarbonyl)η^5-cyclopentadienyl[(E)-3-phenylpropenoyl)diphenylphosphan]mangan (4f) 69
2. (Dicarbonyl)η^5-cyclopentadienyl{(dicarbonyl)η^5-cyclopentadienyl[(3-phenyl-2,3-η^2-propenoyldiphenylphosphan]mangan}mangan (5f) 69
V. Darstellung der Acylphosphanoxide 6, der Ester 7 und des Enolethers 8 70
Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 6d,e und (E)-7bb',cc',ff' aus Säurechlorid und CH_3OPPh_2 70
1. (3-Methylbutenoyl)diphenylphosphanoxid (6d) ... 71
2. (2-Methylbutenoyl)diphenylphosphanoxid (6e) ... 71

3. (E)-1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-1-butenyl-(E)-butenoat ((E)-7bb') 71
a) Durch Arbusov-Reaktion aus $CH_3CH=CHC(O)Cl$ und CH_3OPPh_2 71
b) Aus (E)-8b' und $CH_3CH=CHC(O)Cl$ 72
4. (E)-2-Methyl-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1-propenyl-2-methylpropenoat ((E)-7cc') 72
5. (E)-3-Phenyl-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1-propenyl-(E)-3-phenylpropenoat ((E)-7ff') 72
6. (E)-1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-1-butenyl-methylether ((E)-8b') 73
VI. Darstellung der Enole 9, 11, 12, des Phosphinats 10 und des Alkohols 13 74
a) Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von (E)-9c,d, (Z)-9e, (E)-12d und 10d aus 6c-e durch Hydrolyse 74
b) Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von (E)-9d,e, (Z)-9e, (E)-12d und 10d aus 6d,e und $HP(O)Ph_2$ bzw. $DP(O)Ph_2$ 74
c) Darstellung von (Z)-9e aus 1e durch Oxidation in Gegenwart von $HP(O)Ph_2$ 74
1. 2-Methyl-(E)-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1-propen-1-ol ((E)-9c) 75
a) Aus 6c und H_2O 75
2. 3-Methyl-(E)-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1-buten-1-ol ((E)-9d) 75
a) Aus 6d und H_2O 75
b) Aus 6d und $HP(O)Ph_2$ 75

3. 3-Methyl-(E)-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1-buten-1-[D]-ol ((E)-12d) 76
a) Aus 6d und D_2O 76
b) Aus 6d und $DP(O)Ph_2$ 76
4. 2-Methyl-(E)-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1-buten-1-ol ((E)-9e) 76
b) Aus 6e und $HP(O)Ph_2$ 76
5. 2-Methyl-(Z)-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1-buten-1-ol ((Z)-9e) 77
a) Aus 6e und H_2O 77
b) Aus 6e und $HP(O)Ph_2$ 77
c) Aus 1e durch Oxidation in Gegenwart von $HP(O)Ph_2$ 77
6. (E)-1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-1-buten-1-ol ((E)-11) 77
7. 3-Methyl-1-diphenylphosphoryl-2-butenyl-1-diphenylphosphinat (10d) 78
a) Aus 6d und H_2O 78
b) Aus 6d und $HP(O)Ph_2$ 79
8. 3-Phenyl-1,1-bis(diphenylphosphoryl)-2-propen-1-ol (13) 79
a) Aus 1f durch Oxidation in Gegenwart von $HP(O)Ph_2$ 79
b) Aus 1f durch Oxidation in Gegenwart von H_2O 80
VII. Darstellung der unterschiedlich P-substituierten Acylphosphanoxide 14 und des gemischten Enols (Z)-15 80

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 14d,e aus dem entsprechenden Säurechlorid und $PhP[OCH(CH_3)_2]_2$ 80

1. (3-Methylbutenoyl)isopropyloxy(phenyl)phosphanoxid (14d) 80

2. (2-Methylbutenoyl)isopropyloxy(phenyl)phosphanoxid (14e) 81

3. 2-Methyl-(Z)-3-diphenylphosphoryl-1-[isopropyloxy(phenyl)phosphoryl]-1-buten-1-ol ((Z)-15) . 81

VIII. Darstellung der Ester 2, 3, der Säuren 4, 5 und des Säurechlorids 6 81

1. Ethyl(3-phenyl-3-N-imidazolyl)propenoat (2k) . 81

2. Methyl-(E)-(3-N-imidazolyl)propenoat (2i) 82

3. Methyl-(Z)-(3-N-1,2,4-triazolyl)propenoat (3i) 83

4. 1-N-(1-Carbonsäure-2-phenylethen-2-yl)imidazoliumchlorid (4k) 83

5. (E)-1-N-(1-Carbonsäureethen-2-yl)imidazoliumchlorid (4i) 84

6. (Z)-1-N-(1-Carbonsäureethen-2-yl)1,2,4-triazoliumchlorid (5i) 84

7. 1-N-(1-Chlor-3-phenyl-2-propen-1-on-3-yl)imidazoliumchlorid (6k) 85

Kristallstrukturen von $Ph_2(O)P\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH{=}C(OH)P(O)Ph_2$ ((E)-9d) und $(CH_3)_2C{=}CHC[(O)PPh_2][OP(O)Ph_2]H$ (10d) 85

LITERATURVERZEICHNIS 88

ZUSAMMENFASSUNG 97

E I N L E I T U N G

Seit der Beschreibung des ersten Acylphosphans durch ALBERS, KÜNZEL und SCHULER[1] erschien eine Vielzahl von Mitteilungen[2-14] über die Synthese und Eigenschaften von Acyl- und Aroyl(diorganyl)phosphanen, die sich infolge des dreibindigen P-Atoms als eine besonders reaktionsfreudige Verbindungsklasse erwiesen haben. Im Gegensatz zu den Acyl(dialkyl)phosphanen, bei deren Umsetzung mit molekularem Sauerstoff ausschließlich die entsprechenden Phosphanoxide entstehen[15-17], zeigen die Acyl(diphenyl)phosphane ambivalentes Verhalten. Diese Oxidationen lassen sich in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und dem Säurerest so steuern, daß der Sauerstoff entweder am Phosphoratom oder an der Carbonylgruppe angreift. Handelt es sich um Acylreste mit + I-, - I- bzw. - M-Effekt, so entstehen im ersten Fall die gegenüber Nucleophilen extrem empfindlichen Acyl(diphenyl)phosphanoxide[18-22]. Besitzt der Benzoylrest einen Substituenten mit + M-Effekt, so ist das resultierende Oxid außerordentlich stabil[19]. Beim Angriff des Sauerstoffs an der Carbonylgruppe erfolgt ein radikalischer Abbau des Molekülgerüstes unter CO_2-Eliminierung[20]. Inzwischen kennt man auch Aroyl(diphenyl)phosphane, welche eine Mittelstellung einnehmen und mit Sauerstoff sowohl an der Carbonylgruppe als auch am Phosphor reagieren[23]. Perfluorierte Acylphosphane spalten beim Erhitzen in einer radikalischen Reaktion unter Bildung der entsprechenden Perfluoralkylphosphane Kohlenmonoxid ab[4]. Bei Verwendung von $ClRh(PPh_3)_3$ gelingt die Decarbonylierung auch unter

wesentlich milderen Bedingungen[24]. Die nicht halogenierten Acylphosphane decarbonylieren nur mit Hilfe dieses Rhodium-Katalysators[24]. Wie aus früheren Arbeiten hervorgeht, lassen sich Acylphosphane grundsätzlich über den Phosphor an Übergangsmetallen komplexieren[14,25-28]. Außerdem können sie unter bestimmten Voraussetzungen und Bedingungen als Quelle für Chlorketene dienen[18,26,28].

Die lange Zeit gesuchten und nur postulierten, gegenüber Nucleophilen hoch empfindlichen Acyl- und Aroyl(diphenyl)phosphanoxide[29-39] zählen zu den wichtigsten und interessantesten Folgeprodukten der Acylphosphane, da sie für Photopolymerisation[40-43], Pflanzenschutz[44-47] und Ausgangsmaterial für weitere Reaktionen eine wichtige Rolle spielen[2,7,20-23,48-55]. Sie entstehen neben der direkten Oxidation von Acylphosphanen mit getrocknetem Sauerstoff[11,18,20,56] durch Einwirkung von Carbonsäureanhydriden bzw. -chloriden auf $HP(O)Ph_2$[11,13,21], durch Umsetzung von Chlordiorganylphosphanen mit Carbonsäuren[32,33], sowie durch Arbusov-Reaktion[57-59] aus dem entsprechenden Säurechlorid und CH_3OPPh_2. Zwischen Acyl(diphenyl)-phosphanoxiden und den dazu isomeren (Acyloxy)diphenylphosphanen existiert ein temperaturabhängiges Gleichgewicht[54]. Die Isomerisierung wurde an einigen Beispielen mechanistisch untersucht[60]. Die ausgeprägte Reaktivität von Acyl- und Aroyl(diphenyl)phospanoxiden ergibt sich nicht nur aus ihrem Dimerisierungsbestreben[21,61], sondern in noch erheblicherem Ausmaß aus der hohen Affinität gegenüber Wasser[7,13,18-20,34,62,63] oder $HP(O)Ph_2$[13,20,29,33,39]. Die dabei entstehenden, biologisch interessanten phosphorylierten Alkohole des Typs

$RC[(O)PPh_2]_2OH$ lagern sich in Abhängigkeit vom Rest R in die isomeren Phosphinate $RC[(O)PPh_2][OP(O)Ph_2]H$ um[11,13,18,20,62].

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese und dem chemischen Verhalten der bisher unbekannten α,β-ungesättigten Acyl(diphenyl)phosphane und deren Oxide. Mit der Einführung einer Doppelbindung im Acylrest konnten weitere interessante Varianten in der Chemie von Acyl(diphenyl)phosphanoxiden gefunden werden. So können Nucleophile in diesem Falle nicht nur an der Carbonylgruppe, sondern alternativ auch am β-C-Atom des Acylrestes angreifen. α,β-ungesättigte Acyl(diphenyl)phosphanoxide sollten also einen Zugang zu neuartigen, stabilen diphosphorylierten Enolen ermöglichen, nachdem es GRIFFITHS et al.[64] zwar kürzlich gelungen ist eine entsprechende Verbindung in Lösung spektroskopisch nachzuweisen, eine Isolierung dagegen scheiterte.

Um den sterischen und elektronischen Einfluß der ungesättigten Reste auf die Reaktivität dieser Spezies zu prüfen, wurden verschiedene methyl- und phenylsubstituierte Vinylreste verwendet. Außerdem sind die direkt an den Phosphor gebundenen Organylreste variiert worden, um das Verhalten der entsprechenden α,β-ungesättigten Acylphosphanoxide gegenüber Wasser und $HP(O)Ph_2$ zu prüfen. Zwar sind einige vergleichbare Acylphosphanoxide mit zwei Methoxygruppen am Phosphor bekannt[51,65], über ihr reaktives Verhalten ist jedoch nur wenig beschrieben.

Über die fungizide Wirkung von triazol- und imidazolhaltigen Verbindungen ist in den letzten Jahren berichtet worden[66]. Um die biologische Wirksamkeit der Acylphosphane und ihrer Derivate zu erhöhen und damit neue, potentiell wirksame Insekti-

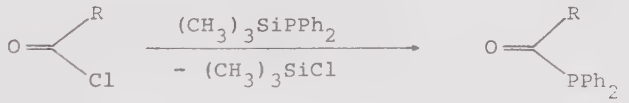
zide, Fungizide oder Herbizide zu gewinnen, wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht die oben erwähnten N-Heterocyclen als Substituenten an die C-Atome der Vinylgruppen zu binden[67,68].

A L L G E M E I N E R T E I L

I. Darstellung und Charakterisierung von methyl-, phenyl- und imidazolylsubstituierten α,β-ungesättigten Acyl-(diphenyl)phosphanen und des (E)-2-Buten-1,4-dion-1,4-bis-(diphenylphosphans)

1. Darstellung und Eigenschaften

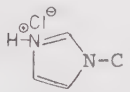
Die neuartigen α,β-ungesättigten Acyl(diphenyl)phosphane 1c-g erhält man nach einem bewährten Verfahren[8,9,14,69,70] durch Einwirkung von $(CH_3)_3Si\text{-}PPh_2$ auf eine Lösung des entsprechenden Säurechlorids RC(O)Cl in Petrolether bzw. THF unterhalb -40 °C. Die Acylphosphane 1a,b entziehen sich auch bei Variation von Temperatur und Lösungsmittel der Isolierung,



(1)

1a-g

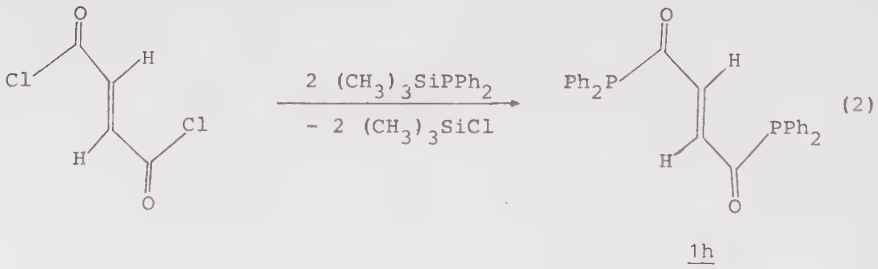
R	CH_2=CH	CH_3CH=CH	CH_2=CCH_3	$(CH_3)_2$C=CH	CH_3CH=CCH_3
	a	b	c	d	e

R	PhCH=CH	
	f	g

da Polymerisation [1a] bzw. rasche Zersetzung [1b] eintritt.

Bei 1c,e,f handelt es sich um gelbe, kristalline, in festem Zustand gegenüber Luftsauerstoff stabile Verbindungen. Sie lösen sich schon in wenig polaren Medien leicht. Das ebenfalls kristallin anfallende, orangefarbene 1g ist dagegen sehr hygroskopisch und löst sich nur mehr in polaren Solventien. Die gelbe Verbindung 1d von öliger Konsistenz ist in allen üblichen Solventien löslich und ebenfalls luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Bemerkenswerterweise zersetzen sich 1c-g in Lösung bei Anwesenheit von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit.

Auf die gleiche Weise läßt sich auch das orangefarbene, bifunktionelle Acyl(diphenyl)phosphan 1h gewinnen, welches bei Raumtemperatur, auch unter N_2-Atmosphäre, einer Zersetzung unterliegt.



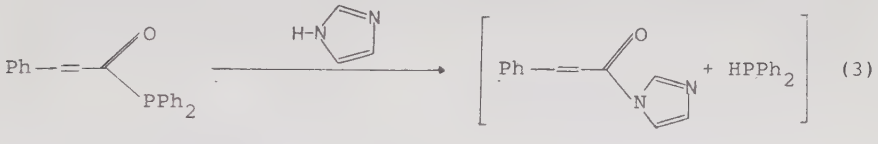
(2)

1h

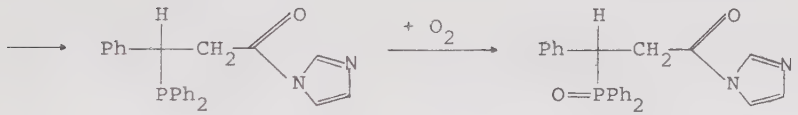
2. Umsetzung von [(E)-3-Phenylpropenoyl]diphenylphosphan (1f) mit Imidazol

ISSLEIB et al.[2,5,71] konnten zeigen, daß Wasser, Alkohole, Amine und Phenylhydrazine nucleophil am Carbonylkohlenstoffatom der Acylphosphane angreifen und dabei den Acylrest durch

ein Wasserstoffatom substituieren. Ein ähnlicher Reaktionsablauf wird am Beispiel von 1f für die α,β-ungesättigten Acyl(diphenyl)phosphane gefunden. So setzt sich 1f mit Imidazol in $CHCl_3$ zum Imidazolid 2 um, welches sich durch Oxidation mit getrocknetem, molekularem Sauerstoff in das Oxid 3 überführen läßt[70]. Es wird angenommen, daß 2 über nicht isoliertes (E)-3-Phenylpropensäureimidazolid unter gleichzeitiger



1f



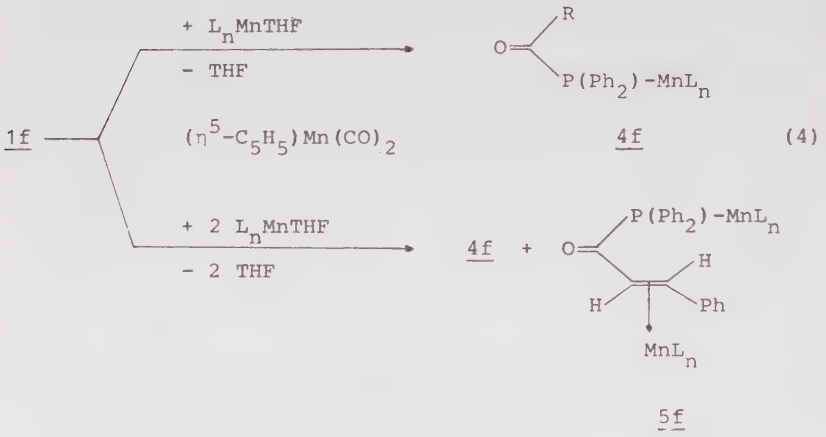
2 3

Addition von eliminiertem $HPPh_2$ an die Doppelbindung entsteht. 2 und 3 stellen farblose, kristalline Verbindungen dar, die sich in $CHCl_3$ und polaren Medien leicht lösen.

3. Das Verhalten von [(E)-3-Phenylpropenoyl]diphenylphosphan (1f) gegenüber $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_2THF$

Wie bereits beschrieben[14,19,25], lassen sich Acylphosphane grundsätzlich über den Phosphor an einem Übergangsmetall-Ligand-Fragment komplexieren. In diesem Zusammenhang war von Interesse, ob das Acylphosphan 1f bei der Umsetzung mit $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_2THF$

seinen ambivalenten Charakter entfaltet. Setzt man beide Reaktionspartner im Molverhältnis 1:1 um, so erhält man die weinrote Verbindung 4f mit Mn-P-Bindung. Verwendet man überschüssiges $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_2THF$, so isoliert man neben 4f auch den orangefarbenen Komplex 5f, in dem der zweite Übergangsmetallrumpf an die Doppelbindung von 1f geknüpft ist. 4,5f sind relativ unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff und lösen sich in unpolaren bis polaren Medien leicht.



(4)

4. Diskussion spektroskopischer Daten

4.1. IR-, Raman- und NMR-Spektren

In den IR- und Raman-Spektren der Acylphosphane 1c-h beobachtet man zwischen 1625-1660 cm^{-1} je eine mehr oder weniger intensive Bande, welche auf die im Bereich analoger Verbindungen befindliche Keto-$\rangle$C=O-Valenzschwingung zurückzuführen

ist[2,5,19]. Gleichzeitig treten um 1600 cm^{-1} weitere Banden auf, deren eindeutige Zuordnung für ν(C=C) erschwert wird, weil im gleichen Gebiet auch aromatische C=C-Schwingungen zu erwarten sind (vgl. Tab. 1). Beim HCl-Addukt 1g erscheint eine zusätzliche breite, intensive Absorption zwischen 3100 - 2300 cm^{-1}, die von der N-H-Schwingung herrührt.

Die >C=O-Valenzschwingungen in den IR-Spektren der Imidazolide 2 und 3 sind gegenüber ν(>C=O) von 1f um ca. 80 cm^{-1} kurzwellig verschoben.

Tab. 1. Charakteristische Daten in den IR (fest/KBr)- und Raman (Festkörper)-Spektren (cm^{-1}) der Acylphosphane 1c-h

	ν(>C=O)		ν(C=C)	
	IR	RAMAN	IR	RAMAN
1c	1635 sst	1631 st	1575 s[a)]	1586 sst[a)]
1d[b)]	1659 sst	1653 s	1614 st	1610 st
1e[c)]	1648 m	1646 ss	1625 st	1629 m
1f	1648 st	1648 s	1590 st[a)]	1590 sst[a)]
1g	1651 sst	1650 s	1594 st[a)]	1597 sst[a)]
1h	1626 st		1588 s[a)]	

a) + $(C=C)_{aromat.}$ - b) IR (Film); Raman (in $CHCl_3$). - c) Raman (in $CHCl_3$).

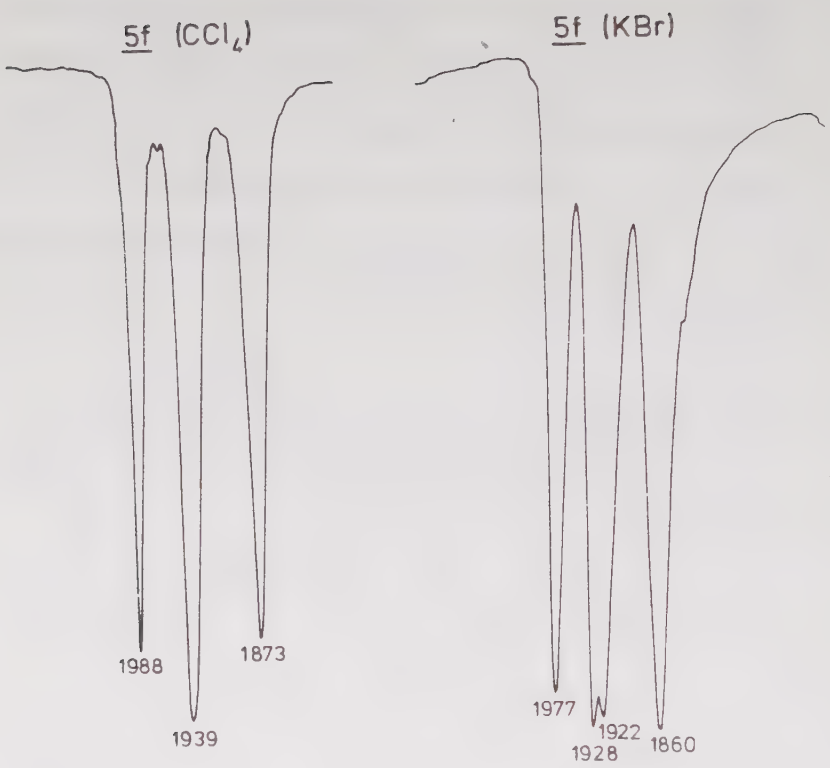


Abb. 1. C≡O-Valenzschwingungen [cm^{-1}] von 5f

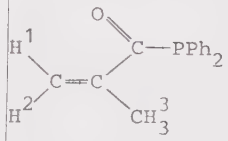
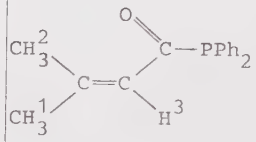
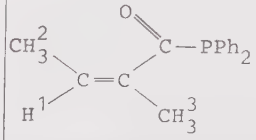
Wie für $Mn(CO)_2$-Stufen zu erwarten, findet man im 5µ-Bereich des IR-Spektrums von 4f zwei Absorptionen terminaler C≡O-Valenzschwingungen. Bei 5f treten entsprechend den unterschiedlich gebundenen (η^5-C_5H_5)$Mn(CO)_2$-Resten in KBr vier ν(C≡O) auf, wogegen die beiden mittleren Absorptionen im Lösungsmittelspektrum (CCl_4) zusammenfallen (vgl. Abb. 1).

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 1c liefert durch Kopplung der Protonen untereinander und zusätzlicher ^{1}H-^{31}P-Wechselwirkung gut aufgelöste Signale (vgl. Abb. 2a und Tab. 2). So spaltet das Signal des Vinylprotons H^1 durch Kopplung mit den Methylprotonen zunächst in ein Quartett auf, das durch Wechselwirkung mit ^{31}P nochmal in Dubletts zerlegt wird. Nachdem aber die Kopplungskonstanten $^{4}J_{H^1P}$ und $^{4}J_{H^1H^3}$ vergleichbare Größen aufweisen, überlagern sich die entsprechenden Peaks, so daß ein Pseudoquintett resultiert. Für das Vinylproton H^2 beobachtet man durch Kopplung mit den gleichen Kernen wie bei H^1 durch die unterschiedlichen Kopplungskonstanten tatsächlich ein Dublett von Quartetts. Das Signal der Methylprotonen sollte durch Wechselwirkung mit H^1 und H^2 und ^{31}P eigentlich ein Dublett von Dubletts von Dubletts ergeben. Nachdem $^{4}J_{H^3H^2}$ und $^{4}J_{H^3P}$ ähnlich sind und die Kopplungskonstante $^{4}J_{H^3H^1}$ doppelt so groß ist wie die beiden vorhergenannten, resultiert ein Pseudoquintett mit den Intensitäten 1:2:2:2:1.

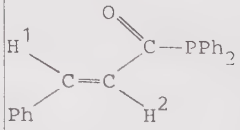
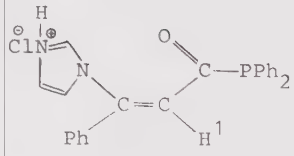
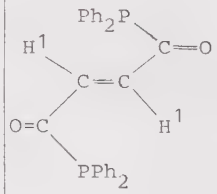
Die eindeutige Zuordnung von H^1 und H^2 gelingt durch Doppelresonanz-Experimente (vgl. Abb. 2b), da bei Entkopplung der Methylprotonen die Wechselwirkungskonstante des zum Phosphor trans-ständigen Vinylprotons größer ist ($^{4}J_{H^2P}$ = 3.65 Hz) als diejenige von H^1 ($^{4}J_{H^1P}$ = 1.46 Hz).

Aus den im ^{1}H-NMR-Spektrum von 1f und 4f zu entnehmenden Kopplungskonstanten $^{3}J_{H^1H^2}$ bzw. $^{3}J_{HH}$ ist eine trans-Anordnung der beiden Protonen erkennbar. Außerdem sinkt die Wechselwirkungskonstante $^{3}J_{HP}$ in den ^{1}H-NMR-Spektren von 1f, 4f und 1h von 2.68 auf 0.73 Hz ab. Die fünf äquivalenten Protonen der Cyclopentadienyl-Ringe an den phosphorgebundenen Übergangs-

Tab. 2. Chemische Verschiebungen δ (in ppm) und Kopplungskonstanten J (in Hz) in den ^{1}H-NMR-Spektren (in $CDCl_3$) der Acylphosphane 1c-h

Verbindung	Chemische Verschiebungen			Kopplungskonstanten
 1c	1.83	(ddd)	H^3	$^4J_{H^3H^1} = 1.46$; $^4J_{H^3P} = 0.73$; $^4J_{H^3H^2} = 0.73$
	5.77	(dq)	H^1	$^4J_{H^1P} = 1.46$; $^4J_{H^1H^3} = 1.46$
	6.30	(dq)	H^2	$^4J_{H^2P} = 3.65$; $^4J_{H^2H^3} = 0.73$
	7.23 - 7.50	(m)	Ph	
 1d	1.76	(s)	H^2	
	2.14	(s)	H^1	
	6.24	(m)	H^3	
	7.07 - 7.97	(m)	Ph	
 1e	1.79	(m)	$H^2 + H^3$	
	7.24 - 7.74	(m)	Ph + H^1	

Fortsetzung von Tab. 2.

Verbindung	Chemische Verschiebungen			Kopplungskonstanten
 1f	6.68	(dd)	H^2	$^3J_{H^2H^1} = 15.85$; $^3J_{H^2P} = 2.68$
	7.22 - 7.62	(m)	Ph + H^1	
 1g	6.78 - 7.87	(m)	Ph + H^1 + Imidazol-H	
	8.56	(s)	Imidazol-H	
 1h	6.90	(d)	H^1	$^3J_{H^1P} = 0.73$
	7.25 - 7.46	(m)	Ph	

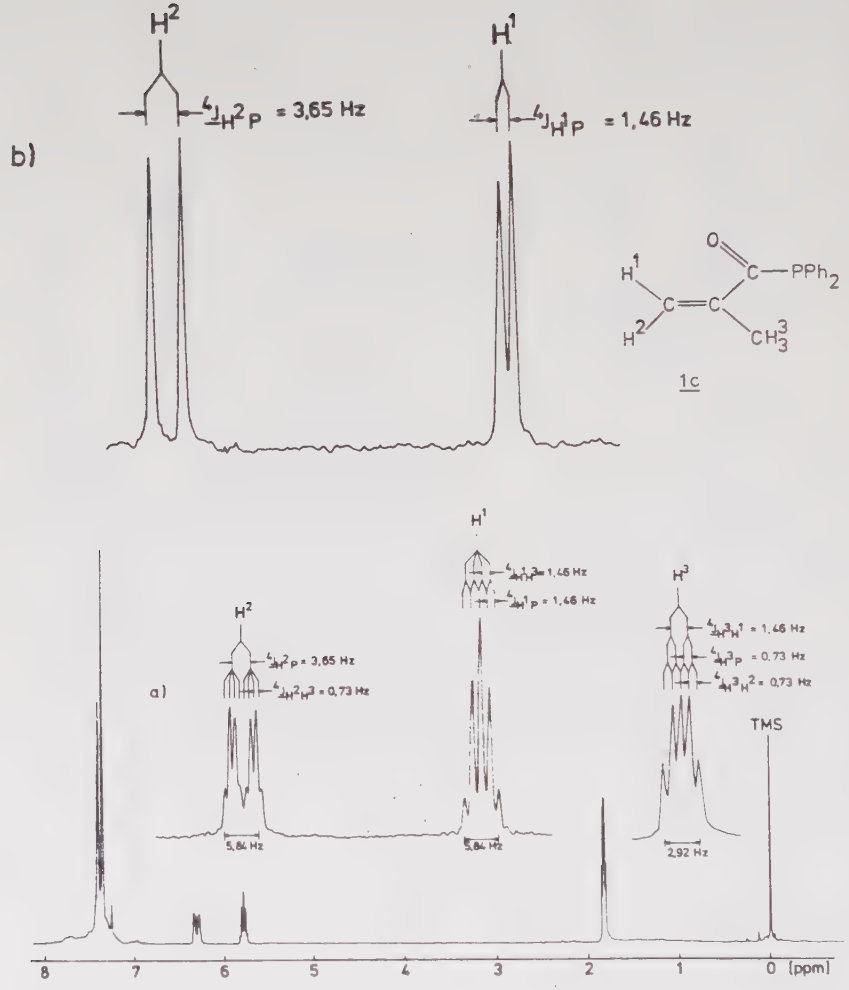


Abb. 2. a) ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) des Acylphosphans 1c mit Kopplungsschema und b) Doppelresonanz-Messung

metallrümpfen in 4,5f führen infolge Kopplung mit dem Phosphor jeweils zu einem Dublett. Die entsprechenden Protonen an der π-gebundenen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_2$-Gruppe in 5f wechselwirken nicht mehr mit dem Phosphor, so daß man in diesem Falle lediglich ein Singulett beobachtet. Die ^{1}H-NMR-Spektren von 1d,e liefern für die Methylprotonen wenig informative Multipletts oder Singuletts. Das gleiche gilt für das Vinylproton von 1d, bei 1e befindet sich das Signal im Gebiet der Phenylprotonen. Auch die Spektren der Imidazolide 2,3 zeigen für die aliphatischen Protonen jeweils ein Multiplett, das nach erster Ordnung nicht zu interpretieren ist.

Die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der α,β-ungesättigten Acyl(diphenyl)phosphane 1c-h weisen durchweg ein Singulett auf, welches sich im Bereich vergleichbarer Verbindungen befindet[14,72]. Gegenüber 1f sind die Signale in den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren von 4,5f infolge paramagnetischer, anisotroper Abschirmungseffekte und induzierter Ringströme im η^5-C_5H_5-Ring stark tieffeldverschoben[73-76].

4.2. Massenspektren

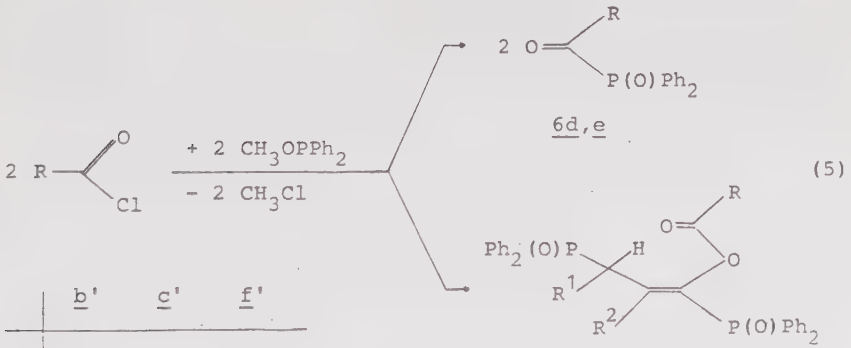
Neben den osmometrischen Molmassebestimmungen belegen insbesondere die in den elektronenstoßinduzierten Massenspektren mit Intensitäten zwischen 1 und 58 % auftretenden Molekülpeaks den monomeren Aufbau der α,β-ungesättigten Acyl(diphenyl)-phosphane 1c-f und der Imidazolide 2 und 3. Das Spektrum von 1g liefert als Peak höchster Masse nur das Fragment $[M - HCl]^+$. Dagegen ergibt sich die monomere Zusammensetzung des bifunktio-

nellen Acylphosphans 1h und der Metallkomplexe 4,5f infolge deren geringer Flüchtigkeit nur aus Felddesorptions-Massenspektren. Die hohe Intensität des Molekülpeaks von 1c gegenüber 1d-f deutet auf dessen besondere Stabilität hin. In allen Fällen beobachtet man das durch P-C-Bindungsbruch gebildete Fragment $[PPh_2]^+$ und dessen nach einem bekannten Fragmentierungsschema[77-80] entstehende Zerfallsprodukte. Auffallend ist, daß der $[R\text{-}CO]^+$-Peak stets mit höchster Intensität (I = 100 %) auftritt, was auf die bekannte Stabilität des Acyliumskations hinweist[72,81]. Im Gegensatz zu Acylphosphanen mit Phenyl- und Imidazolylsubstituenten am ungesättigten Acylrest, zeigen die methylsubstituierten Spezies einen Massenpeak bei $[M - CO]^+$, der auf eine Decarbonylierung unter den Zerfallsbedingungen im Spektrometer hindeutet (200 °C).

II. Darstellung und Charakterisierung der α,β-ungesättigten Acyl(diphenyl)phosphanoxide 6, Ester 7 und des Enolethers 8

1. Darstellung und Eigenschaften

Die gezielte Oxidation von 1c-g mit getrocknetem molekularem Sauerstoff führt zu uneinheitlichen Produkten. Zwar konnte bei 1f das entsprechende Oxid 6f massen- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-spektroskopisch (in $CHCl_3$) [m/e = 332 $[M]^+$, δ = 19.2 ppm] nachgewiesen, jedoch nicht analysenrein gewonnen werden. Dagegen erhält man durch Arbusov-Reaktion aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden und $Ph_2P\text{-}OCH_3$, ohne Verwendung eines Lösungsmittels, zwar definierte, aber sehr unterschiedliche Produkte.



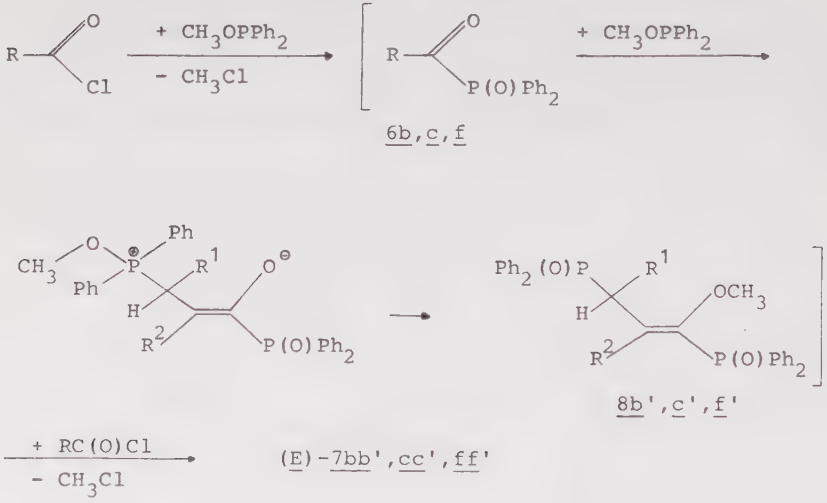
(5)

	b'	c'	f'
R^1	CH_3	H	Ph
R^2	H	CH_3	H

R	$CH_3CH{=}CH$	$CH_2{=}CCH_3$	$(CH_3)_2C{=}CH$	$CH_3CH{=}CCH_3$	PhCH=CH
	b	c	d	e	f

So setzen sich die 3-Methyl- und 2-Methyl-2-butensäurechloride $(CH_3)_2C{=}CHC(O)Cl$ und $CH_3CH{=}C(CH_3)C(O)Cl$ quantitativ zu den reaktiven, α,β-ungesättigten, gelben Acylphosphanoxiden 6d,e um[69,70]. Nach der Aufarbeitung des sich durch Einwirkung von $RC(O)Cl$ [R = $CH_3CH{=}CH$, $CH_2{=}CCH_3$, $PhCH{=}CH$] auf CH_3OPPh_2 ergebenden Rohproduktes, erhält man überraschenderweise die bislang unbekannten Ester (E)-7bb',cc',ff'[69,70]. Eine ähnliche Verbindung wurde kürzlich von GRIFFITHS et al.[64] beschrieben.

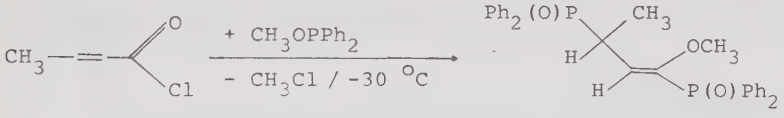
Für den unerwarteten Reaktionsablauf schlagen wir folgenden Mechanismus vor:



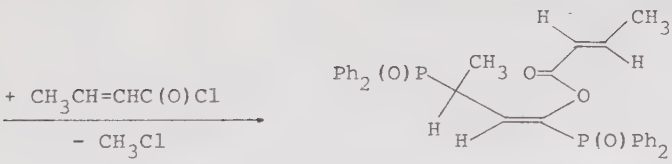
R	$CH_3CH{=}CH$	$CH_2{=}CCH_3$	$PhCH{=}CH$
	b	c	f

Die intermediär auftretenden Acylphosphanoxide 6b,c,f reagie-

ren mit CH_3OPPh_2 am β-C-Atom von 6b,c,f unter Bildung der instabilen Enolether 8b',c',f'. Die weitere Reaktion mit überschüssigem Säurechlorid RC(O)Cl [R = $CH_3CH=CH$, $CH_2=CCH_3$, PhCH=CH] führt unter Abspaltung von CH_3Cl zu (E)-7bb',cc',ff'. Zur Stützung des Vorschlages wurde beispielsweise der Enolether (E)-8b' durch Arbusov-Reaktion aus (E)-2-Butensäurechlorid und CH_3OPPh_2 in Diethylether bei -30 °C gezielt dargestellt.



(E)-8b' (6)



(E)-7bb'

Durch nachfolgende Umsetzung von (E)-8b' mit (E)-2-Butensäurechlorid erhält man unter Abspaltung von CH_3Cl den schon durch Arbusov-Reaktion isolierten Ester (E)-7bb'.

Im Gegensatz zu (E)-7bb',ff' entsteht (E)-7cc' nur in mäßigen Ausbeuten. Insgesamt stellt man eine abnehmende Bildungstendenz der Ester im Rahmen der Arbusov-Reaktion in Abhängigkeit der Reste R (f ∿ b > c > e ∿ d) fest. Im Falle von 6d,e konnte das Auftreten der entsprechenden Ester nicht beobachtet werden. Offensichtlich erschwert die Einführung zusätzlicher Methyl-

gruppen am Vinylrest die Addition von CH_3OPPh_2 am β-C-Atom der Oxide 6d,e durch sterische Hinderung und den +I-Effekt der Methylgruppen, welche den elektrophilen Charakter am β-C-Atom herabsetzen.

Während die nicht destillierbaren Oxide 6d,e und der kristalline, farblose Ester (E)-7cc' hydrolyseempfindlich sind, verhalten sich die ebenfalls kristallinen, farblosen Ester (E)-7bb',ff' gegenüber Wasser resistent. Beim Enolether (E)-8b' handelt es sich um eine instabile kristalline, farblose Verbindung, die sich in Lösung innerhalb kurzer Zeit zersetzt.

2. Diskussion spektroskopischer Daten

2.1. IR-, Raman- und NMR-Spektren

Während in den IR-Spektren von reinen und halogenierten Acylphosphanoxiden die >C=O-Valenzschwingung gegenüber den entsprechenden Acylphosphanen kurzwellig verschoben ist[19,22], beobachtet man bei den α,β-ungesättigten Acylphosphanoxiden 6d,e eine geringfügige langwellige Verschiebung. Das gleiche gilt auch für die C=C-Absorptionen. Dagegen sind die >C=O-Banden in den IR- und Raman-Spektren der Ester (E)-7bb',cc',ff' um etwa 100 cm^{-1} gegenüber den α,β-ungesättigten Acylphosphanen 1c-h nach höheren Wellenzahlen verschoben und erscheinen somit im Bereich bekannter dimerer Oxide[21]. Entsprechend treten auch ihre C=C-Schwingungen bei höheren Energien auf (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. >C=O-, C=C- und P=O-Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den IR (fest/KBr)- und Raman (Festkörper)-Spektren der Acylphosphanoxide 6d,e, der Ester (E)-7bb',cc',ff' und des Enolethers (E)-8b'

	ν(>C=O)		ν(C=C)		ν(P=O)	
	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN
6d[a]	1657 m-st		1600 sst[b]		1204 sst	
6e[a]	1640 m-st		1621 sst		1193 sst	
(E)-7bb'	1745 sst	1748 sst	1658 m-st	1657 st	1200 sst	1201 m-st
			1650 m-st	1648 st	1183 st	1184 m-st
(E)-7cc'	1737 m	1736 ss	1630 s	1626 m	1190 sst	1187 m
			1594 s[b]	1594 sst[b]		
(E)-7ff'	1745 sst	1740 s-m	1640 st	1640 sst	1205 sst	1206 s-m
			1605 ss	1602 m		1186 m
(E)-8b'			1630 s	1637 s	1195 sst	1198 m
					1165 st	1170 m

a) IR (Film). - b) + $(C=C)_{aromat.}$

Die P=O-Banden der Oxide 6d,e, der Ester (E)-7bb',cc',ff' und des Enolethers (E)-8b' erscheinen, von der Stellung der Substituenten nur wenig beeinflußt, im für Phosphanoxide typischen Bereich zwischen 1170 und 1204 cm^{-1}. In den IR- und Raman-Spektren der diphosphorylierten Ester (E)-7bb',cc',ff' fallen die beiden zu erwartenden P=O-Banden teilweise zusammen (vgl. Tab. 3 und Abb. 3).

In den ^{1}H-NMR-Spektren der Oxide 6d,e sind die Signale der Methyl- und Vinylprotonen gegenüber derjenigen der entsprechenden Acylphosphane 1d,e tieffeldverschoben (vgl. Tab. 4).

Die im ^{1}H-NMR-Spektrum von (E)-7bb' (vgl. Abb. 4) und (E)-7cc',ff' auf den ersten Blick kompliziert erscheinenden Multipletts können leicht nach erster Ordnung interpretiert werden (vgl. Tab. 4). So erscheinen die als Dublett von Dubletts aufzufassenden Resonanzen der Methylprotonen H^1 und H^7 bei δ = 1.89 bzw. δ = 1.31. Die Aufspaltung wird bei dem Methylproton H^1 durch Kopplung mit den beiden Vinylprotonen H^2, H^3 und im Falle von H^7 durch Wechselwirkung mit dem aliphatischen Proton H^6 und dem benachbarten Phosphoratom hervorgerufen. Die drei weiteren Multipletts zwischen δ = 5.68 und 7.13 können auf die drei olefinischen Protonen zurückgeführt werden. Für die beiden Vinylprotonen H^2, H^3 erhält man jeweils ein Dublett von Quartetts, da sie miteinander und mit der CH_3-Gruppe wechselwirken. Das Signal von H^5 spaltet durch Kopplung mit den beiden ^{31}P-Kernen und dem aliphatischen Proton H^6 in ein Dublett von Dubletts von Dubletts auf. Das Proton H^6 führt dagegen zu einem nichtaufgelösten Multiplett bei δ = 3.44.

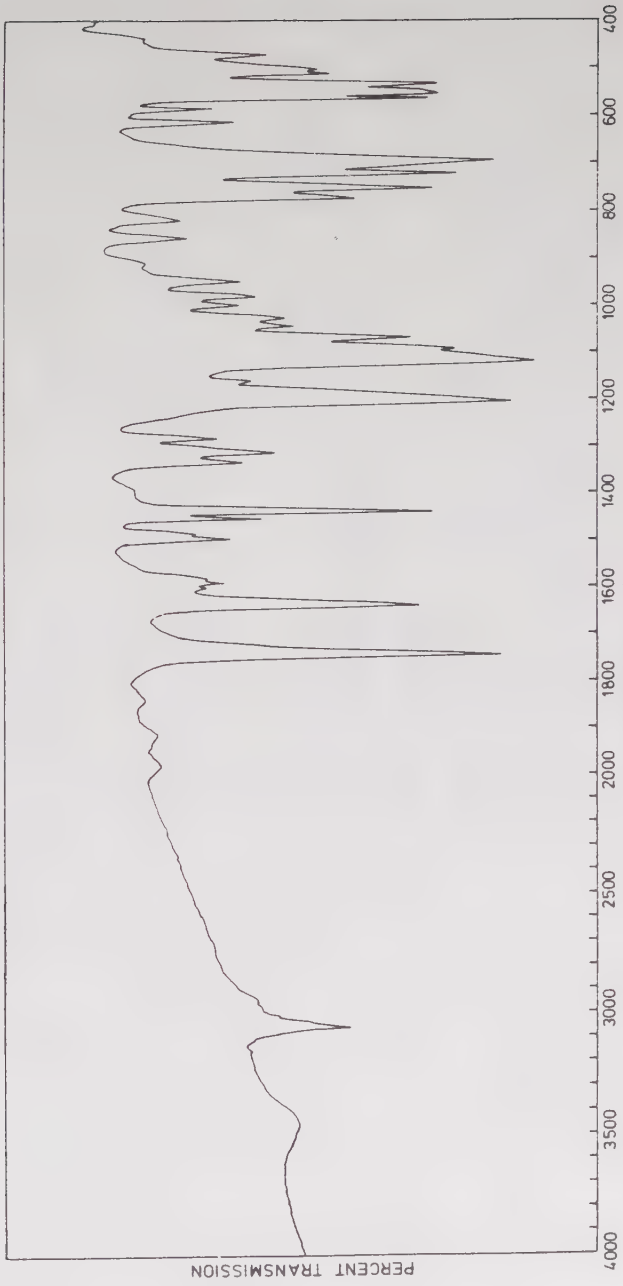
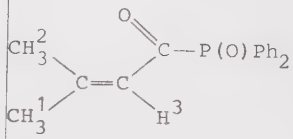
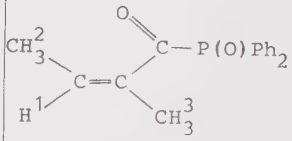
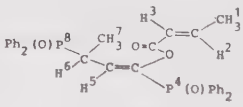
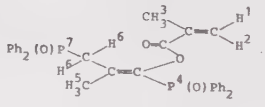


Abb. 3. IR-Spektrum (KBr) des Esters $Ph_2(O)P$-CHPh-CH=C[P(O)Ph_2]OC(O)CH=CHPh ((E)-7ff')

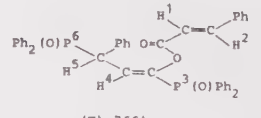
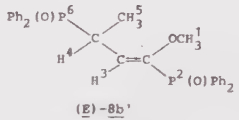
Tab. 4. Chemische Verschiebungen δ (in ppm) und Kopplungskonstanten J (in Hz) in den ^{1}H-NMR-Spektren (in $CDCl_3$) der Acylphosphanoxide 6d,e, der Ester (E)-7bb',cc',ff' und des Enolethers (E)-8b'

Verbindung	Chemische Verschiebungen			Kopplungskonstanten
 6d	2.02	(s)	H^2	
	2.24	(s)	H^1	
	7.23 - 8.14	(m)	Ph + H^3	
 6e	1.80	(dd)	H^3	$^4J_{H^3H^1}$ = 0.98; $^4J_{H^3P}$ = 0.98
	1.96	(d)	H^2	$^4J_{H^2H^1}$ = 7.32
	8.44	(m)	H^1	
	7.24 - 7.96	(m)	Ph	

Fortsetzung von Tab. 4.

Verbindung	Chemische Verschiebungen			Kopplungskonstanten
 (E)-7bb'	1.31	(dd)	H^7	$^3J_{H^7P^8} = 15.87$; $^3J_{H^7H^6} = 7.08$
	1.89	(dd)	H^1	$^3J_{H^1H^2} = 6.84$; $^4J_{H^1H^3} = 1.71$
	3.44	(m)	H^6	
	5.79	(dq)	H^3	$^3J_{H^3H^2} = 15.63$; $^4J_{H^3H^1} = 1.71$
	6.38	(ddd)	H^5	$^3J_{H^5P^4} = 11.23$; $^3J_{H^5P^8} = 8.91$; $^3J_{H^5H^6} = 6.47$
	6.90	(dq)	H^2	$^3J_{H^2H^3} = 15.63$; $^3J_{H^2H^1} = 6.84$
	7.21 - 7.91	(m)	Ph	
 (E)-7cc'	1.52	(dd)	H^3	$^4J_{H^3H^2} = 1.54$; $^4J_{H^3H^1} = 0.86$
	2.12	(dd)	H^5	$^4J_{H^5P^4} = 2.75$; $^4J_{H^5P^7} = 2.75$
	3.19	(dd)	H^6	$^2J_{H^6P^7} = 14.60$; $^4J_{H^6P^4} = 1.25$
	5.28	(m)	H^2	
	5.59	(m)	H^1	
	7.27 - 7.97	(m)	Ph	

Fortsetzung von Tab. 4.

Verbindung	Chemische Verschiebungen			Kopplungskonstanten
 (E)-7ff'	4.56	(ddd)	H^5	$^3J_{H^5P^6} = 10.37$; $^3J_{H^5H^4} = 8.78$; $^4J_{H^5P^3} = 1.59$
	6.26	(d)	H^1	$^3J_{H^1H^2} = 15.85$
	6.85	(ddd)	H^4	$^3J_{H^4P^3} = 10.37$; $^3J_{H^4H^5} = 8.78$; $^3J_{H^4P^6} = 7.93$
	7.16 - 7.99	(m)	Ph + H^2	
 (E)-8b'	1.38	(dd)	H^5	$^3J_{H^5P^6} = 16.89$; $^3J_{H^5H^4} = 7.52$
	3.47	(s)	H^1	
	3.50	(m)	H^4	
	5.77	(ddd)	H^3	$^3J_{H^3P^2} = 11.88$; $^3J_{H^3P^6} = 9.74$; $^3J_{H^3H^4} = 8.33$
	7.00 - 7.98	(m)	Ph	

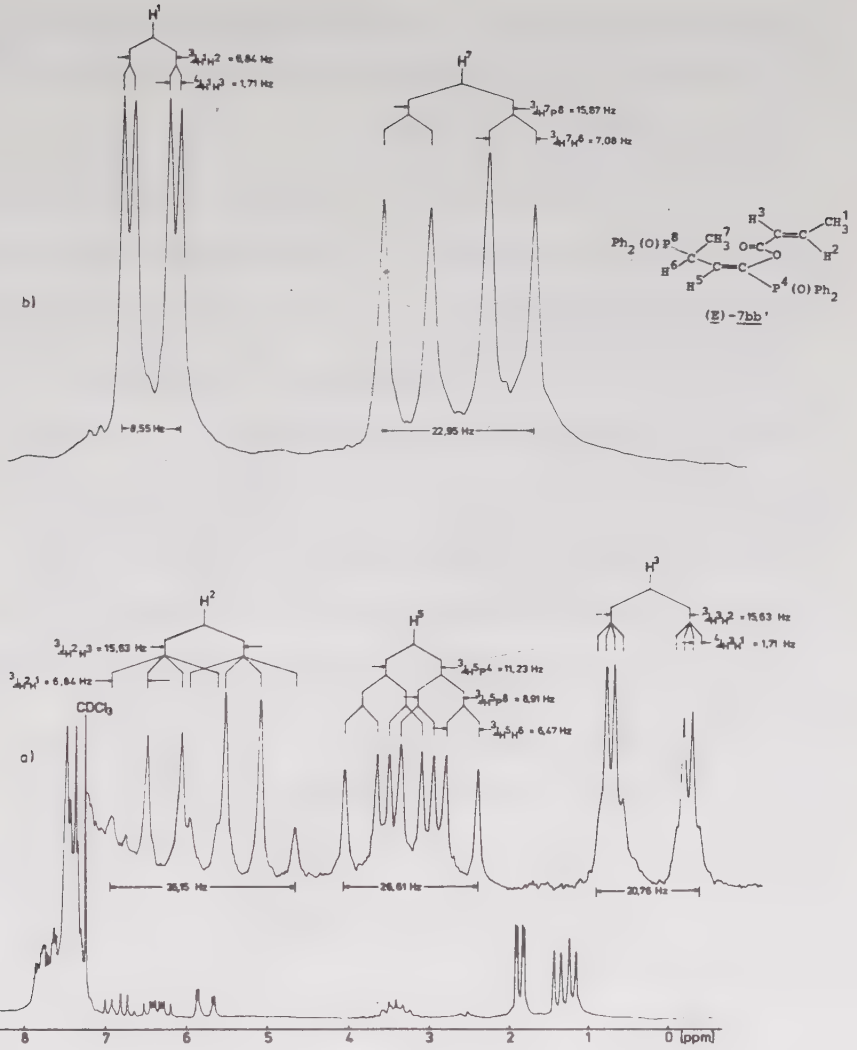


Abb. 4. ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) des Esters (E)-7bb' mit Kopplungsschema

Der Enolether (E)-8b' zeigt das gleiche Signalmuster wie das b'-Fragment von (E)-7bb' und zusätzlich ein Singulett bei δ = 3.47 für die CH_3O-Gruppe.

Während die Kopplungskonstanten $^3J_{HP}$ (über die Doppelbindung) und $^3J_{HP}$ (über die Einfachbindung) in den ^{1}H-NMR-Spektren von (E)-7bb',ff' verschieden groß sind, weisen die entsprechenden Wechselwirkungskonstanten bei (E)-7cc' über vier Bindungen hinweg überraschenderweise gleiche Werte auf, so daß anstelle des erwartenden Dubletts von Dubletts ein Pseudotriplett entsteht. Aus den in ^{1}H-NMR-Spektren von (E)-7bb',ff' zu entnehmenden Kopplungskonstanten $^3J_{H^2H^3}$ und $^3J_{H^1H^2}$ ist eine trans-Anordnung der beiden Protonen erkennbar. Demgegenüber korrelieren die Wechselwirkungskonstanten $^3J_{H^5H^4}$ und $^3J_{H^4P^3}$ mit einer cis-Position des P-Atoms und vicinalen Protons[82-85] H^5 bzw. H^4. Eine gleiche Schlußfolgerung resultiert aus $^3J_{H^3P^2}$ im ^{1}H-NMR-Spektrum des Enolethers (E)-8b'.

Im Gegensatz zu den Oxiden 6d,e, die durch ein Singulett in den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren charakterisiert sind, enthalten die Spektren der Ester (E)-7bb',cc',ff' und des Enolethers (E)-8b' zwei Dubletts, welche auf die beiden unterschiedlich gebundenen, jeweils miteinander koppelnden Phosphoratome zurückzuführen sind[21,65,74].

2.2. Massenspektren

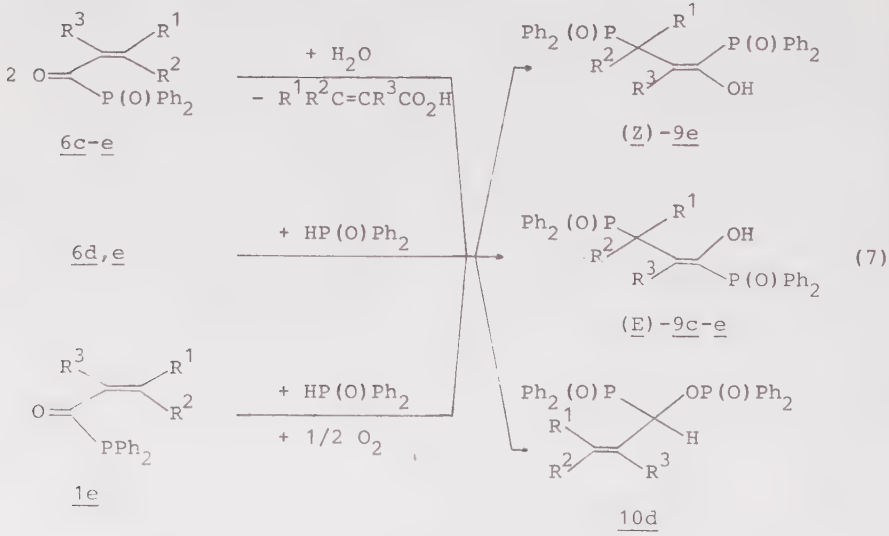
Die Massenspektren der Oxide 6d,e der Ester (E)-7bb',cc',ff' und des Enolethers (E)-8b' zeigen den für monomere Zusammensetzung erwarteten Molekülpeak. Seine Intensität schwankt,

bezüglich des jeweils intensivsten Peaks im Spektrum zwischen 1 und 10 %. Das durch P-C-Bindungsbruch von (E)-7bb',cc',ff' und (E)-8b' entstehende Fragment $[Ph_2PO]^+$ stellt den Basispeak dar, welcher auch, aber mit geringerer Intensität, bei den Oxiden 6d,e beobachtet wird. Diese Tatsache weist darauf hin, daß unter den Zerfallsbedingungen im Spektrometer (200 °C) zuerst der Phosphorylsauerstoff eliminiert und dabei das entsprechende α,β-ungesättigte Acyl(diphenyl)phosphan gebildet wird, welches dann weiter zerfällt[72,86]. Charakteristischerweise treten in den Spektren der oben genannten Verbindungen die Bruchstücke $[PPh_2]^+$, $[PPh]^+$ und $[Ph]^+$ mit wechselnden Intensitäten auf. Die auffallend hohe Intensität der Fragmente $[R\text{-}CO]^+$ und $[R]^+$ [R = $CH_3CH{=}CH$, $(CH_3)_2C{=}CH$, $CH_3CH{=}CCH_3$, PhCH=CH] deutet zweifellos auf deren relativ große Stabilität hin.

III. Darstellung und Charakterisierung der diphosphorylierten Enole 9,11,12, des Phosphinats 10 und des Alkohols 13

1. Darstellung und Eigenschaften

Unter hydrolytischer Spaltung der P-C-Bindung reagieren die α,β-ungesättigten Acyl(diphenyl)phosphanoxide 6d,e mit stöchiometrischen Mengen Wasser zu 3-Methyl- bzw. 2-Methylbutensäure und $HP(O)Ph_2$. Letzteres greift noch unverändertes 6d,e vorzugsweise am β-C-Atom unter Bildung des (E)- bzw. (Z)-Enols 9d bzw. 9e an[87]. Daneben bildet sich in vier- bis fünfmal geringerer Ausbeute auch das zu (E)- 9d konstitutionsisomere Phosphinat 10d.



(7)

	c	d	e
R^1	H	CH_3	CH_3
R^2	H	CH_3	H
R^3	CH_3	H	CH_3

Offensichtlich erschweren die beiden Methylgruppen am β-C-Atom den nucleophilen Angriff von $HP(O)Ph_2$ an diesem Atom, so daß das sekundäre Phosphanoxid in bekannter Weise auch an die Carbonylgruppe addiert wird[13,20,33,62]. Der dabei zu erwartende Alkohol $RC[OPPh_2]_2OH$ [$R = (CH_3)_2C{=}CH$] konnte aber nicht isoliert werden, da er sich, wie entsprechende instabile Aryl- und Perfluoralkyl-Derivate[18,19,21], sofort in das Phosphinat 10d umwandelt.

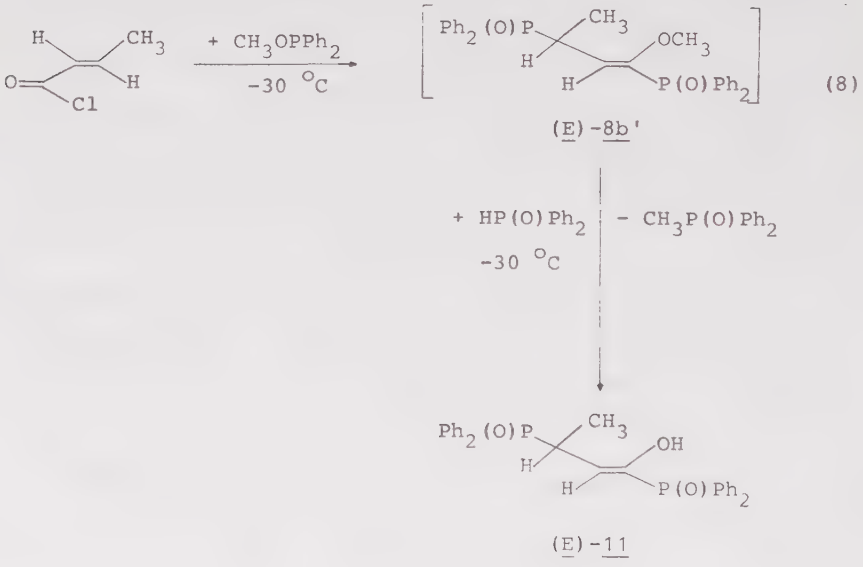
Die direkte Einwirkung von $HP(O)Ph_2$ auf 6d,e liefert neben (E)-9d bzw. 10d und (Z)-9e auch das Isomere (E)-9e. Nach einem modifizierten Verfahren gelingt der Zugang zu (Z)-9e auch durch Oxidation von 1e in Gegenwart stöchiometrischer Mengen $HP(O)Ph_2$. Intermediär auftretendes Oxid 6e wird dabei sofort durch $HP(O)Ph_2$ in das etherschwerlösliche, kristalline, farblose (Z)-isomere Enol 9e übergeführt. Bei der Umsetzung von 6e mit $HP(O)Ph_2$ fallen die Isomeren (Z)-9e und (E)-9e etwa im Verhältnis 3:1 an. Sie unterscheiden sich nicht nur in ihren IR- und NMR-Spektren, sondern auch in ihrer Löslichkeit. Während sich (Z)-9e nur in stark polaren Solventien löst, ist das Isomere (E)-9e auch in weniger polaren Mitteln leicht löslich.

Das Enol (E)-9c erhält man in hoher Ausbeute durch Abfangen des aus der Arbusov-Reaktion von 2-Methylpropensäurechlorid und

CH_3OPPh_2 entstehenden labilen Oxids 6c mit stöchiometrischen Mengen Wasser in Ether, womit dessen Existenz indirekt bewiesen werden konnte.

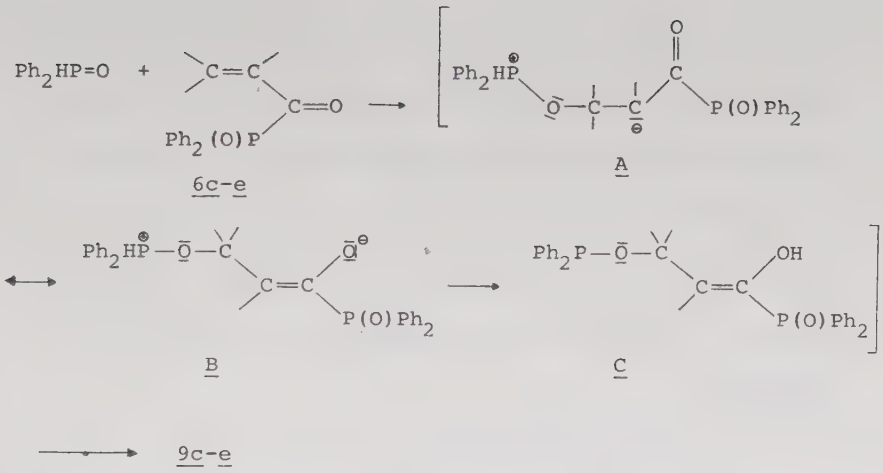
Bei der entsprechenden Reaktion des bei der Arbusov-Reaktion aus Butensäurechlorid und CH_3OPPh_2 nur intermediär auftretenden instabilen Oxids $RC(O)P(O)Ph_2$ [R = $CH_3CH=CH$] mit Wasser entsteht neben dem Enol (E)-11 hauptsächlich der Ester (E)-7bb'.

Ohne Nebenprodukte ist (E)-11 zugänglich, wenn man Butensäurechlorid mit CH_3OPPh_2 in Ether bei -30 °C umsetzt. Die vorübergehend auftretende Zwischenverbindung (E)-8b' liefert mit $HP(O)Ph_2$ (E)-11[87].



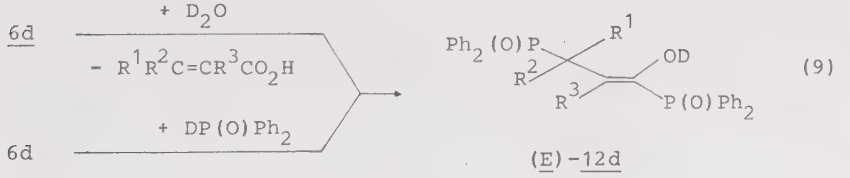
(8)

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist für die Bildung der Enole 9c-e folgender Reaktionsablauf anzunehmen:



6c-e A B C 9c-e

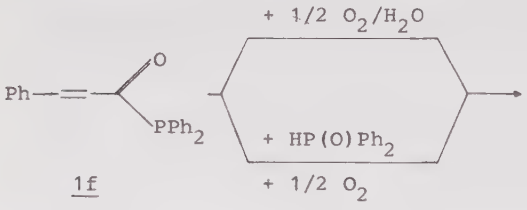
Zunächst greift $HP(O)Ph_2$ am β-C-Atom von 6c-e an, wodurch eine Delokalisierung der negativen Ladung gemäß A und B ermöglicht wird. Durch Addition des PH-Protons an das Carbonyl-O-Atom (1,4-Addition) werden durch Isomerisierung der nicht faßbaren Zwischenstufe C die stabilen Enole 9c-e gebildet. Bei 6d konnte auch das 1,2-Additionsprodukt $Ph_2(O)PC(CH_3)_2CH_2C(O)P(O)Ph_2$ IR-spektroskopisch [$\nu(\rangle C{=}O)$ = 1705 cm^{-1}] festgestellt werden. Im Falle von 6d wurde gezeigt, daß das Proton der OH-Gruppe in den Enolen 9c-e aus dem Wasser bzw. $HP(O)Ph_2$ stammt. Die Umsetzung mit D_2O bzw. $DP(O)Ph_2$ führt direkt zum deuterierten Enol (E)-12d.



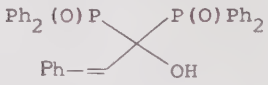
(E)-12d (9)

Wie eine Röntgenstrukturanalyse am Beispiel (E)-9d zeigt (vgl. Abb. 8 und 9) ist die besondere Stabilität von (E)-9c-e und (E)-11 auch auf die Bildung intramolekularer Wasserstoffbrükkenbindungen der OH- mit dem O-Atom der Phosphorylgruppe am C3-Atom zurückzuführen.

Bei der Oxidation von 1f mit nicht vorgetrocknetem Sauerstoff erhält man in geringen Mengen den Alkohol 13, welcher nur über das intermediär auftretende, instabile Oxid 6f entstehen kann[11,34].



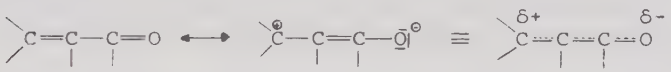
1f



13 (10

Beträchtlich höher ist die Ausbeute von 13, wenn man die Oxidation von 1f in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von $HP(O)Ph_2$ durchführt. Das vorübergehend gebildete Oxid 6f wird durch das sekundäre Phosphanoxid sofort in den etherschwerlöslichen, kristallinen, farblosen Alkohol 13 übergeführt[70]. 13 ist nur im festen Zustand thermisch stabil, in Lösung beobachtet man dagegen eine Rückreaktion zu $HP(O)Ph_2$ und 6f. Während dieser Zerfall bei Alkoholen mit halogenierten Alkylresten[22] nur langsam vonstatten geht, ist er bei mono- und bifunktionellen diphosphorylierten Alkoholen, welche Alkylreste mit vier oder mehr C-Atomen enthalten, besonders ausgeprägt[88]. Die beschriebene Rückreaktion verhindert auch die Isomerisierung von 13 zum Phosphinat $Ph\text{-}CH{=}CH\text{-}C[(O)PPh_2][OP(O)Ph_2]H$.

Aus den bisherigen Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Einführung einer C-C-Doppelbindung in α,β-Stellung zur Carbonylgruppe der Acyl(diphenyl)phosphanoxide eine Abschwächung der Reaktivität des Carbonyl-C-Atoms bewirkt, da die π-Elektronen über das gesamte ungesättigte System delokalisiert sind.



Deshalb beobachtet man häufig eine Konkurrenz zwischen einer Addition an die Carbonylgruppe oder an das Carbonyl-O-Atom und das vinyloge β-C-Atom. Häufig treten beide oben genannten Additionen nebeneinander auf, wobei die Wahl des Angriffszentrums von sterischen und elektronischen Faktoren abhängt[89].

2. Diskussion spektroskopischer Daten

2.1. IR- und Raman-Spektren

Neben den P=O- und C=C-Valenzschwingungen sind die IR-Spektren (vgl. Tab. 5) der Enole (E)-9c-e und (E)-11 vor allem durch eine sehr breite, langwellig verschobene OH-Absorption zwischen 2740 und 2500 cm^{-1} gekennzeichnet, die sich im Gebiet bekannter monophosphorylierter Enole[90,91] befindet und auf intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit dem O-Atom der Phosphorylgruppe hinweist. Diese Wasserstoffbrückenbindung macht sich auch in der unterschiedlichen Lage der beiden ν(P=O) in den IR- und Raman-Spektren von (E)-9c-e, (E)-12d und

Tab. 5. OH-, OD-, C=C- und P=O-Valenzschwingungen in den IR (fest/KBr)- und Raman (Festkörper)-Spektren (cm^{-1}) von (E)-9c-e, (Z)-9e, (E)-12d, (E)-11 und 13

	ν(OH) bzw. ν(OD)	ν(C=C)		ν(P=O)	
	IR	IR	RAMAN	IR	RAMAN
(E)-9c	2790 - 2600 s,b	1625 s	1620 st	1177 sst	1176 m-st
				1160 st	1164 st
(E)-9d	2700 - 2300 m,b	1617 m-st	1624 st	1193 st	1195 m
				1144 sst	1133 st
(E)-12d	2050 - 1900 m,b	1615 m	1617 m-st	1194 st	1187 s
				1140 sst	1136 m
(E)-9e	2750 - 2450 m,b	1624 m	1623 st	1186 sst	1188 m-st
				1153 sst	1152 m
(Z)-9e	3200 - 2800 m,b	1621 s	1621 st	1179 sst	1186 m-st
					1175 m-st
(E)-11	2700 - 2600 s,b	1627 s-m	1629 s-m	1196 st	1198 m
				1154 st	1166 m
13	3300 - 3000 m,b	1643 ss	1641 sst	1179 sst	1189 st

(E)-11 bemerkbar. Während die höherfrequente Bande knapp unterhalb 1200 cm^{-1} auftritt, läßt sich jeweils eine zweite zwischen 1164 und 1133 cm^{-1} zuordnen[90,91], die derjenigen Phosphorylgruppe entspricht, welche an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist. Im Gegensatz zu (E)-9e erscheint ν(OH) im IR-Spektrum von (Z)-9e um ca. 400 cm^{-1} bei höheren Wellenzahlen. Wegen des Fehlens von Wasserstoffbrückenbindungen in (Z)-9e wird die Frequenzdifferenz der beiden P=O-Banden im IR-Spektrum von (Z)-9e so gering, daß sie, im Gegensatz zum Raman-Spektrum, nicht mehr aufgelöst sind (vgl. Abb. 5). Durch die Einführung von Deuterium in (E)-12d wird die OD-Schwingung infolge des Isotopeneffektes gegenüber der OH-Absorption im IR-Spektrum des Enols (E)-9d um etwa 600 cm^{-1} langwellig verschoben (vgl. Tab. 5). Neben anderen ist das IR-Spektrum von 10d vor allem durch die Absorption für die antisymmetrische P-O-C-Valenzschwingung charakterisiert. Die breite, für Alkohole typische OH-Bande des Alkohols 13 absorbiert im Bereich analoger Verbindungen[21,23,56] (vgl. Abb. 6).

2.2. NMR- und Massen-Spektren

Die Lage und die Kopplungskonstanten der Resonanzsignale in den ^{1}H-NMR-Spektren sichern die Konstitution der Enole (E)-9c-e, (Z)-9e, (E)-11, des Phosphinats 10d (vgl. Tab. 6) und des Alkohols 13. Die Wechselwirkungskonstante $^3J_{H^1P^4}$ von (E)-9d zeigt, daß das P-Atom und das vicinale Proton H^1 cisständig zueinander angeordnet sind (vgl. Abb. 7). Dieser Befund steht im Einklang mit der Röntgenstrukturanalyse (vgl. Abb. 8)

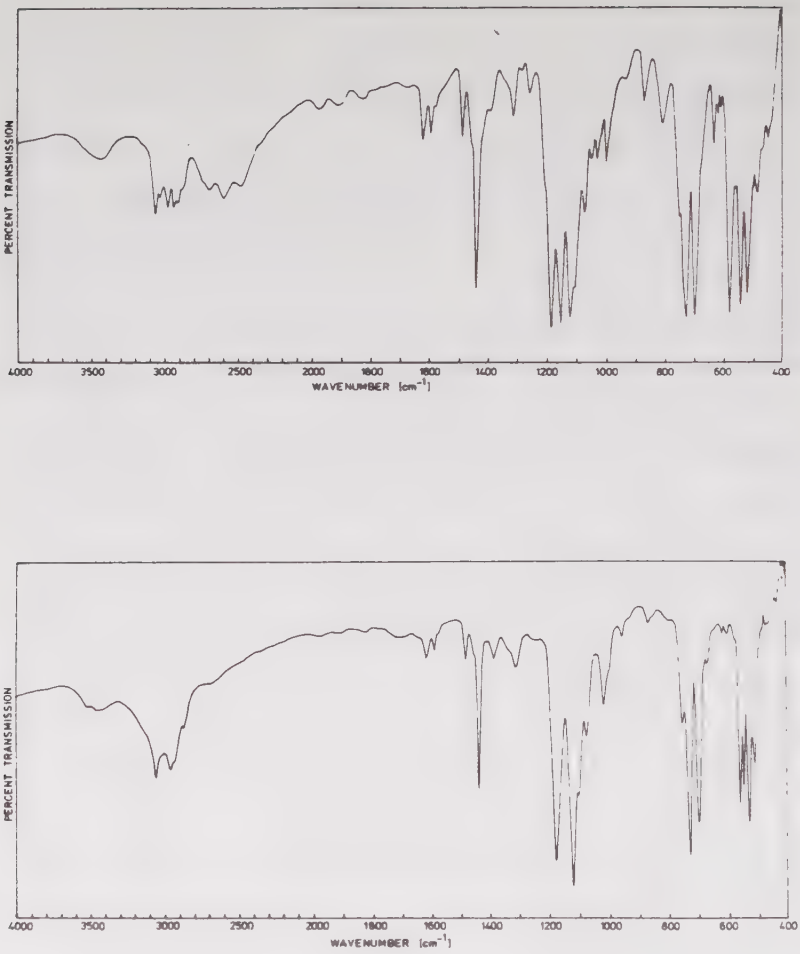


Abb. 5. IR-Spektren (in KBr) von (E)-9e (oben) und (Z)-9e (unten) im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

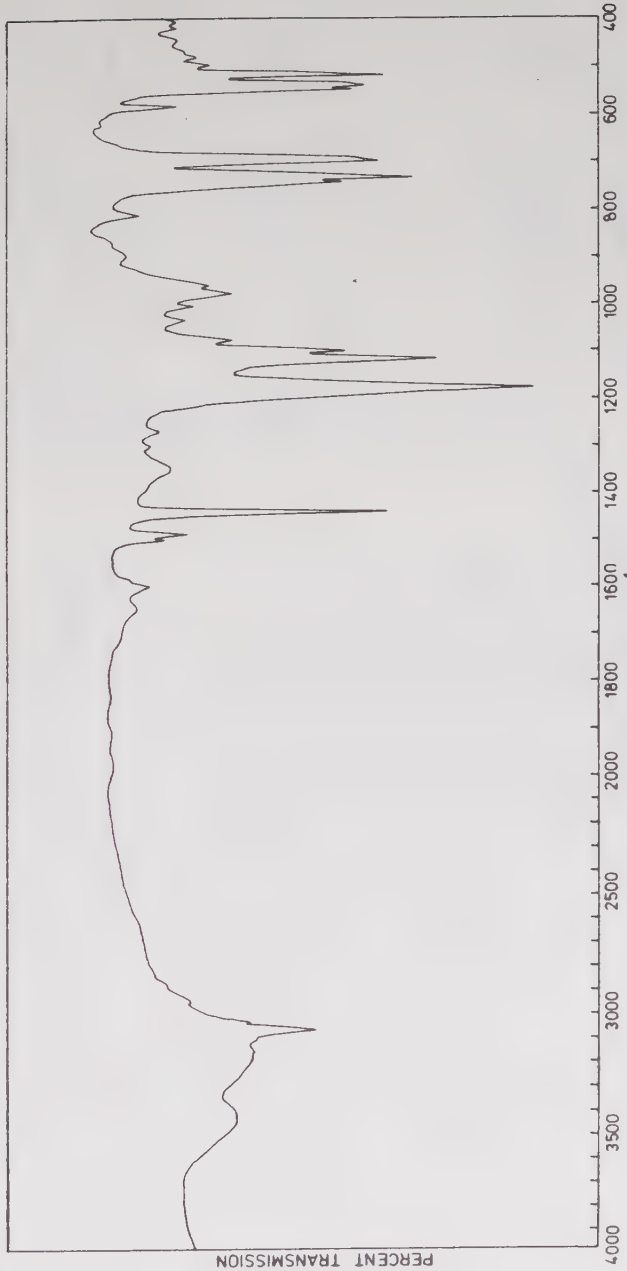
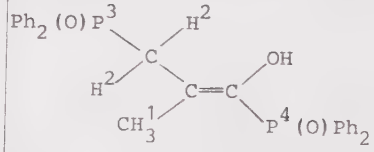
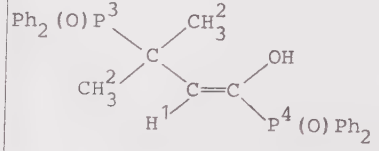
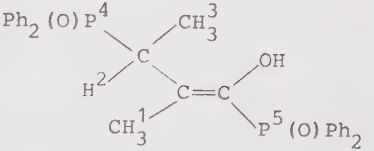
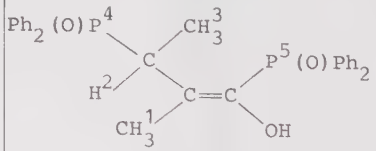
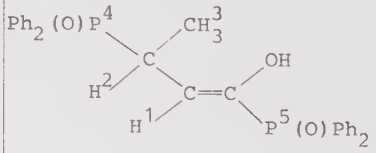
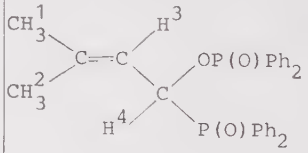


Abb. 6. IR-Spektrum (in KBr) des Alkohols $PhCH{=}CH[(O)PPh_2]_2OH$ (13) im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

Tab. 6. Chemische Verschiebungen δ (in ppm) und Kopplungskonstanten J (in Hz) in den ^{1}H-NMR-Spektren der Enole (E)-9c-e, (Z)-9e[a)], (E)-11 und 10d (in $CDCl_3$)

Verbindung	Chemische Verschiebungen			Kopplungskonstanten
 (E)-9c	1.84	(dd)	H^1	$^4J_{H^1P^4}$ = 2.91; $^4J_{H^1P^3}$ = 2.91
	3.31	(dd)	H^2	$^2J_{H^2H^3}$ = 14.10; $^4J_{H^2P^4}$ = 1.00
	7.26 - 7.97	(m)	Ph	
 (E)-9d	1.45	(d)	H^2	$^3J_{H^2P^3}$ = 15.37
	5.77	(dd)	H^1	$^3J_{H^1P^4}$ = 10.98; $^3J_{H^1P^3}$ = 10.49
	7.26 - 8.27	(m)	Ph	
 (E)-9e	1.46	(dd)	H^3	$^3J_{H^3P^4}$ = 16.00; $^3J_{H^3H^2}$ = 7.44
	1.81	(dd)	H^1	$^4J_{H^1P^5}$ = 2.44; $^4J_{H^1P^4}$ = 2.44
	3.28	(dq)	H^2	$^2J_{H^2P^4}$ = 9.90; $^3J_{H^2H^3}$ = 7.44
	7.26 - 7.97	(m)	Ph	

Fortsetzung von Tab.6.

Verbindung	Chemische Verschiebungen			Kopplungskonstanten
 (Z)-9e	1.34	(dd)	H^3	$^3J_{H^3P^4} = 15.85$; $^3J_{H^3H^2} = 7.11$
	1.97	(dd)	H^1	$^4J_{H^1P^4} = 2.37$; $^4J_{H^1P^5} = 2.37$
	5.81	(dq)	H^2	$^2J_{H^2P^4} = 7.17$; $^3J_{H^2H^3} = 7.17$
	7.15 - 8.17	(m)	Ph	
 (E)-11	1.39	(dd)	H^3	$^3J_{H^3P^4} = 16.40$; $^3J_{H^3H^2} = 7.60$
	3.45	(m)	H^2	
	5.83	(m)	H^1	
	7.26 - 7.92	(m)	Ph	
 10d	1.37	(m)	$H^1 + H^2$	
	5.22	(m)	H^4	
	5.95	(m)	H^3	
	7.26 - 8.15	(m)	Ph	

a) In CD_3OD

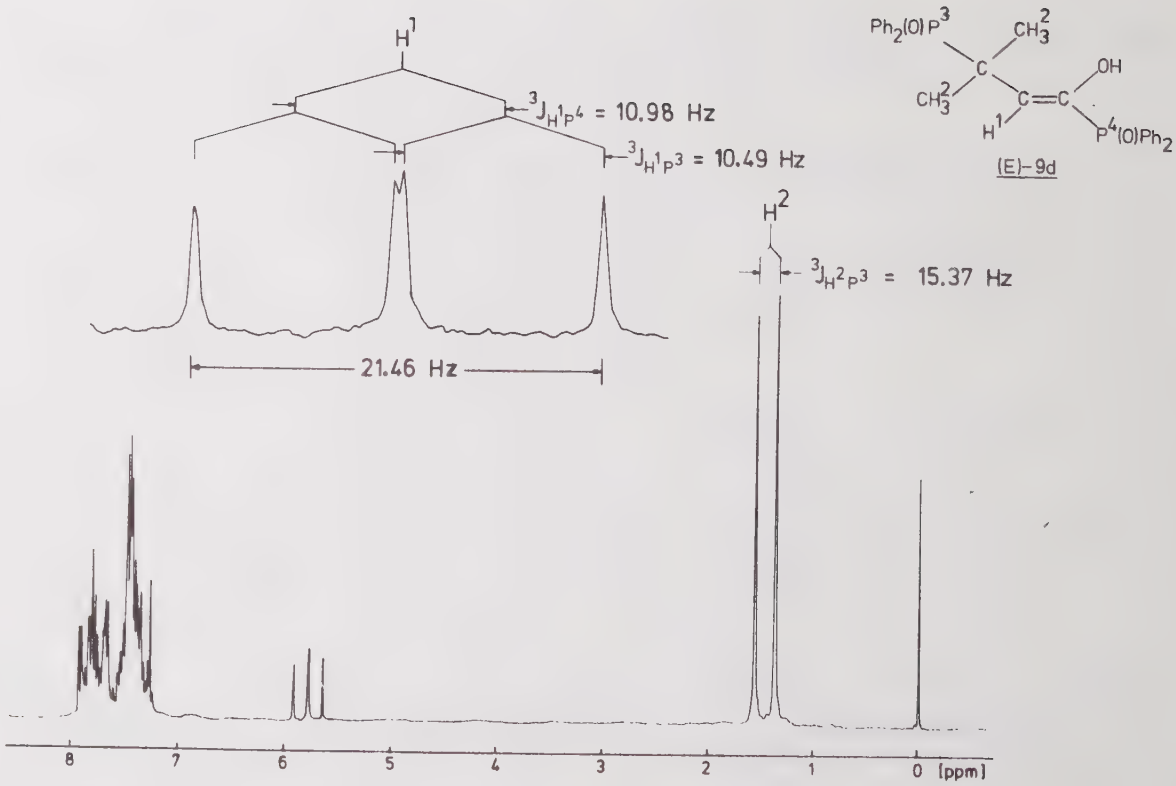


Abb. 7. ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) des Enols (E)-9d mit Kopplungsschema

und den Ergebnissen anderer Autoren[82-85]. Für die Methylprotonen in (E)-11 erhält man ein Dublett von Dubletts infolge Wechselwirkung mit H^2 und dem benachbarten ^{31}P-Atom. Das Vierlinienmuster geht bei (E)-9c in ein Pseudotriplett über, da die beiden auf die unterschiedlichen P-Atome zurückzuführenden Kopplungskonstanten $^4J_{H^1P^4}$ und $^4J_{H^1P^3}$ gleich groß sind. Bei (E)-9e und (Z)-9e treten beide oben beschriebenen Fälle auf. Die OH-Signale verschwinden durch Deuteriumaustausch mit dem Lösungsmittel. Anzeichen für ein Keto-Enol-Gleichgewicht sind nicht vorhanden.

Bei -25 °C beobachtet man im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum des Alkohols 13 ein Signal für die beiden chemisch äquivalenten P-Atome. Dagegen findet man bei den Enolen (E)-9c-e, (Z)-9e, (E)-11 und dem Phosphinat 10d durch Kopplung der beiden unterschiedlich gebundenen Phosphoratome miteinander zwei Dubletts. Die $^4J_{PP}$-Kopplung der Enole ist um ca. 2 Hz größer als bei den Estern (E)-7bb',cc',ff'. Die Wechselwirkungskonstante $^3J_{PP}$ des Phosphinats 10d liegt im Bereich des schon bekannten (Diphenylphosphoryl)methyl-diphenylphosphinats[21].

Der Aufbau der Enole (E)-9d,e, (Z)-9e, (E)-12d, (E)-11 und des Alkohols 13 ergibt sich aus den Felddesorptions-Massenspektren. In den elektronenstoßinduzierten Spektren von (E)-9c und 10d tritt $[OPPh_2]^+$ als Fragment mit der höchsten Intensität auf, dessen weiterer Abbau nach einem bekannten Schema[77-80] erfolgt.

3. Diskussion der Strukturen von (E)-9d und 10d

Die Röntgenstrukturanalysen bestätigen, daß es sich bei dem Enol (E)-9d und dem Phosphinat 10d um Konstitutionsisomere handelt (vgl. Abb. 8 und Abb. 10). Die P1-O1- und P2-O2-Reste sind entgegengesetzt orientiert und befinden sich jeweils in einer Ebene. Da in 10d eine zentrosymmetrische Raumgruppe vorliegt, enthält die Elementarzelle beide Enantiomere. Die Distanzen zwischen den P- und endständigen O-Atomen in 10d sind innerhalb der Fehlergrenzen etwa gleich und entsprechen dem Erwartungswert für eine P=O-Doppelbindung[92-94] (vgl. Tab. 7). Demgegenüber ist der P2-O3-Abstand entsprechend einer Einfachbindung mit 160 pm deutlich länger[92,93]. In (E)-9d findet man wegen der (unsymmetrischen) Wasserstoffbrückenbindung (vgl. Abb. 9) zwischen O2 und O3, welche 257 pm voneinander entfernt sind[95], unterschiedliche P=O-Abstände. Während sich P1-O1 mit den entsprechenden Bindungslängen von 10d vergleichen läßt, ist die P2-O2-Bindung mit 150 pm merklich aufgeweitet. Bestätigt wird dieser Befund auch in den IR- und Raman-Spektren von (E)-9d bezüglich der unterschiedlichen Lage von ν(P=O). Die Wasserstoffbrückenbindung zwingt die P2-O2- und C1-O3-Gruppen in eine Ebene, weil dadurch die kürzeste Entfernung zwischen beiden Sauerstoffatomen erreicht wird. Das Proton ist von O2 ca. 160 und von O3 etwa 96 pm entfernt. Alle übrigen Bindungslängen in (E)-9d und 10d befinden sich in den üblichen Erwartungsbereichen[92,96,97] (vgl. Tab. 7).

Die Phenylgruppen an den P1- und P2-Atomen in (E)-9d und 10d sind mit Winkeln zwischen 58 - 85° zum Teil stark verdrillt

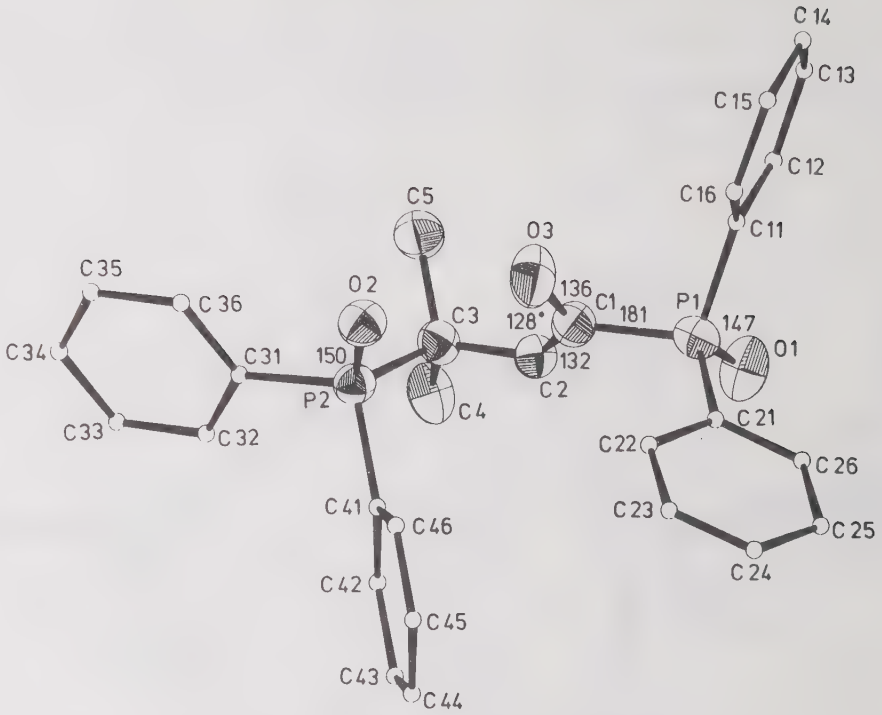


Abb. 8. ORTEP-Bild des 3-Methyl-(E)-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1-buten-1-ols $Ph_2(O)P\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH{=}C(OH)P(O)Ph_2$ ((E)-9d). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 80 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

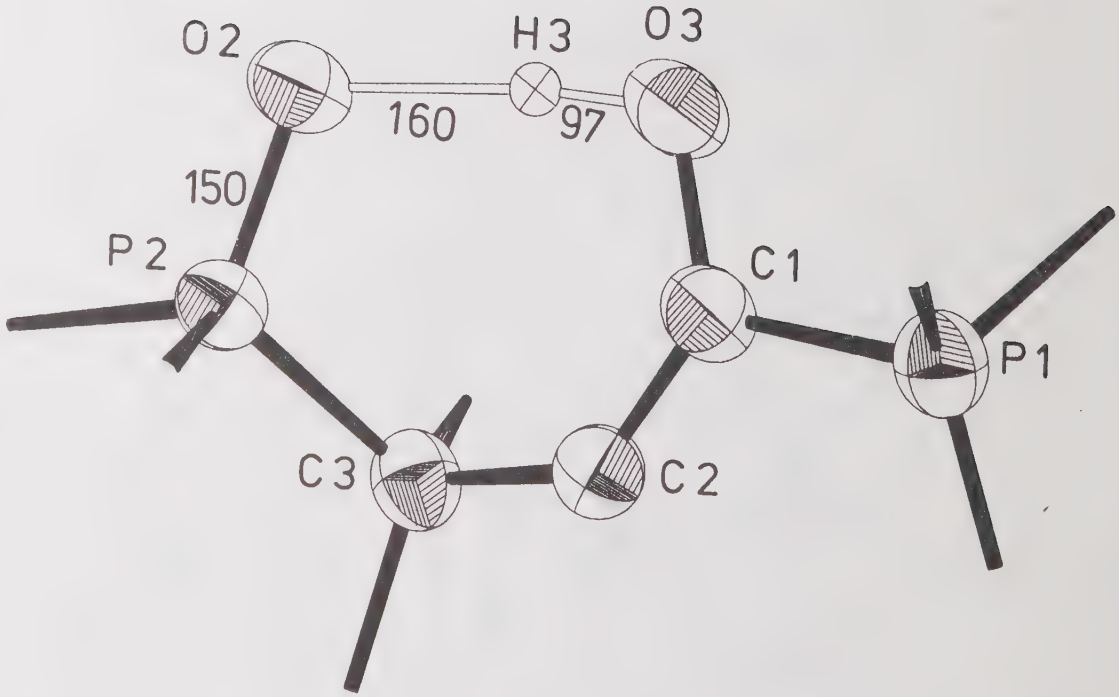


Abb. 9. Ausschnitt aus der Struktur von (E)-9d zur Darstellung der Wasserstoffbrückenbindung. Die Ortsparameter von H3 sind x = 0.490(3), y = 0.779(5) und z = 0.386(3)

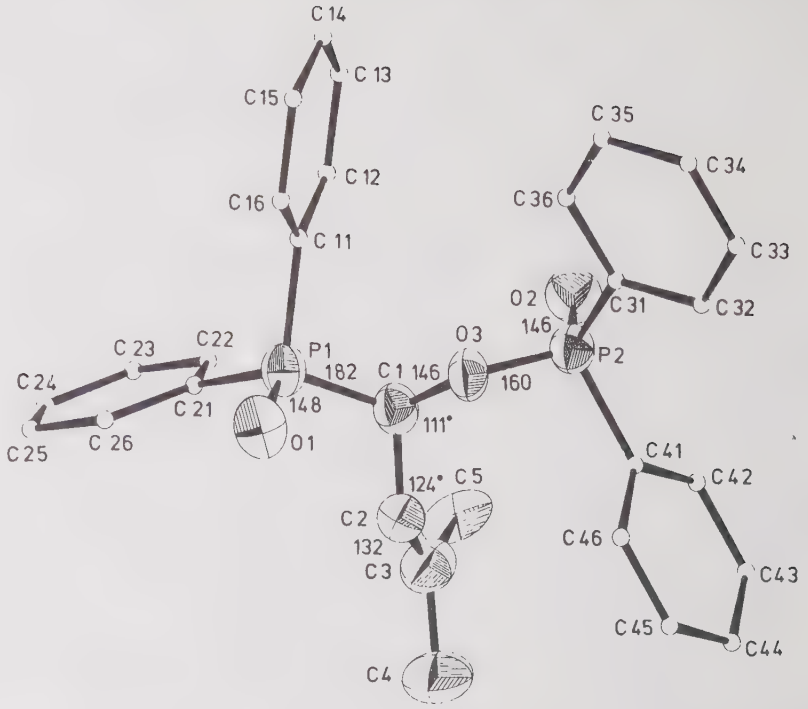


Abb. 10. ORTEP-Bild des 3-Methyl-1-diphenylphosphoryl-2-butenyl-1-diphenylphosphinats $(CH_3)_2C{=}CHC[(O)PPh_2][OP(O)Ph_2]H$ (10d). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 80 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 7. Atomabstände (in pm) und Winkel (in Grad) in (E)-9d, 10d (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand		Atome	Abstand	
	(E)-9d	10d		(E)-9d	10d
P1-O1	147.6(2)	147.8(3)	C2-C3	151.8(5)	132.0(7)
P2-O2	150.3(2)	146.1(3)	C3-C4	153.1(5)	151.2(8)
P2-O3		160.1(3)	C3-C5	154.2(5)	149.4(11)
P1-C1	181.2(4)	182.1(4)	P1-C11	180.7(3)	180.6(4)
P2-C3	184.7(3)		P1-C21	180.6(4)	179.6(4)
C1-O3	136.0(4)	146.1(5)	P2-C31	180.4(3)	179.3(4)
C1-C2	132.0(5)	149.3(6)	P2-C41	180.5(3)	179.9(4)

Fortsetzung von Tab. 7.

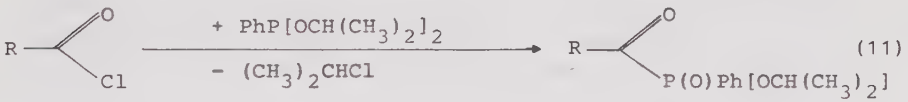
Atome	Winkel		Atome	Winkel	
	(E)-9d	10d		(E)-9d	10d
O1-P1-C1	112.8(1)	112.8(2)	C3-P2-C41	109.9(1)	
O1-P1-C11	112.3(1)	113.5(2)	C31-P2-C41	108.9(2)	107.9(2)
O1-P1-C21	111.9(1)	111.9(2)	P2-O3-C1		119.6(2)
C1-P1-C11	104.9(1)	104.2(2)	P1-C1-O3	112.9(4)	103.9(3)
C1-P1-C21	107.7(1)	105.5(2)	P1-C1-C2	118.9(4)	112.1(3)
C11-P1-C21	106.7(1)	108.3(2)	O3-C1-C2	128.2(3)	111.3(3)
O2-P2-O3		114.5(2)	C1-C2-C3	130.5(3)	126.8(4)
O2-P2-C3	109.2(1)		P2-C3-C2	108.9(2)	
O2-P2-C31	110.2(1)	115.2(2)	P2-C3-C4	113.7(3)	
O2-P2-C41	109.6(1)	112.8(2)	P2-C3-C5	105.9(2)	
O3-P2-C31		99.6(2)	C2-C3-C4	109.5(3)	119.5(6)
O3-P2-C41		105.5(2)	C2-C3-C5	109.8(3)	124.4(5)
C3-P2-C31	109.1(1)		C4-C3-C5	109.0(3)	115.9(6)

[C11(Ph)-P1-C21(Ph) = 85° ((E)-9d) bzw. 67° (10d); C31(Ph)-P2-C41(Ph) = 58° ((E)-9d) bzw. 77° (10d)]. Mit Ausnahme von P2 in 10d sind die Koordinationstetraeder an den P-Atomen von (E)-9d und 10d nur unwesentlich verzerrt. Infolge der trigonal-planaren Umgebung von C1 in (E)-9d und C3 in 10d befinden sich P1,C1-C3,O3 bzw. C1-C5 in einer Ebene, wobei der für sp^2-Hybridisierung zu erwartende Winkel an C1 und C3 zum Teil erheblich deformiert ist (vgl. Tab. 7).

IV. Darstellung und Charakterisierung unterschiedlich P-substituierter, α,β-ungesättigter Acylphosphanoxide und ihr Verhalten gegenüber Wasser und $HP(O)Ph_2$

1. Darstellung und Eigenschaften

Um den Einfluß der Organylreste am Phosphor auf die Affinität der α,β-ungesättigten Acylphosphanoxide gegenüber Wasser und $HP(O)Ph_2$ zu prüfen, wurden die bisher unbekannten Oxide 14d,e aus den entsprechenden Säurechloriden und $PhP[OCH(CH_3)_2]_2$ unter Abspaltung von $(CH_3)_2CHCl$ ohne Verwendung eines Lösungsmittels dargestellt.



(11)

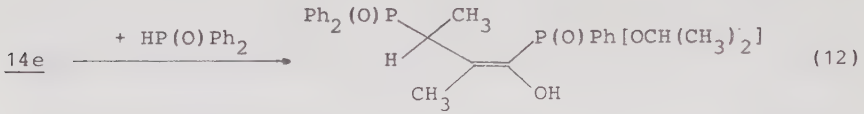
14d,e

R	$(CH_3)_2C=CH$	$CH_3CH=CCH_3$
	d	e

Man erhält thermolabile, gelbe, nicht destillierbare Öle, die sich in allen üblichen organischen Medien leicht lösen.

Die Substitution einer Phenyl- durch eine $(CH_3)_2CHO$-Gruppe am P-Atom führt zu einer erheblichen Reaktivitätsabnahme. Die gleiche Beobachtung wurde auch bei sukzessivem Ersatz von Aryl- durch Alkylresten am Phosphoratom gemacht[21,86]. So gehen die Oxide 14d,e im Gegensatz zu den entsprechenden Acyl(diphenyl)-phosphanoxiden bei Raumtemperatur mit Wasser keine Reaktion

ein. Auch bei höheren Temperaturen wird die C-P-Bindung nicht gespalten. Die Addition von $HP(O)Ph_2$ verläuft ausgesprochen träge. Während sich 14e bei Raumtemperatur nach 72 h zum gemischten Enol (Z)-15 umsetzt, reagiert 14d erst beim Erhitzen unter Rückfluß in Ether.



(12)

(Z)-15

Bei 14d erhält man nach dem Entfernen des Ethers im Vakuum als Rohprodukt ein farbloses Öl, welches im Felddesorptions-Massenspektrum einen Peak m/e = 486 zeigt. Dies entspricht zwar der Molekülmasse des Enols oder der des isomeren Alkohols $CH_3CH=C(CH_3)C[(O)PPh_2][PhP(O)OCH(CH_3)_2]OH$ bzw. Phosphinats $CH_3CH=C(CH_3)C[(O)POPh_2][PhP(O)OCH(CH_3)_2]H$. Es läßt sich jedoch nicht mit Sicherheit feststellen, welches Isomere hier vorliegt, da keine analysenreine Verbindung isoliert werden konnte. Außerdem wäre es durchaus denkbar, daß alle Isomere nebeneinander vorliegen. Versuche das Reaktionsgemisch mitteldruckchromatographisch zu trennen, scheiterten.

Das kristalline, farblose Enol (Z)-15 löst sich leicht in polaren Solventien und ist unter N_2-Atomosphäre lange Zeit haltbar. An der Luft zerfließt es dagegen innerhalb weniger Tage.

2. Diskussion spektroskopischer Daten

2.1. IR- und NMR-Spektren

In den IR-Spektren der α,β-ungesättigten Acylphosphanoxide 14d,e erscheinen die >C=O- und C=C-Valenzschwingungen etwa im gleichen Bereich wie bei den entsprechenden Acyl(diphenyl)-phosphanoxiden 6d,e. Die kurzwellige Verschiebung von ν(P=O) gegenüber 6d,e um ca. 33 cm^{-1} ist auf den $(CH_3)_2CHO$-Rest am Phosphoratom zurückzuführen. Außerdem sind die IR-Spektren durch eine intensive P-O-C-Schwingung charakterisiert (vgl. Tab. 8).

Die Lage der OH- und beiden P=O-Absorptionen im Spektrum des gemischten diphosphorylierten Enols (Z)-15 entspricht der des Enols (Z)-9e, womit auch hier eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der OH-Gruppe und dem O-Atom des Phosphorylrestes auszuschließen ist (vgl. Tab. 8).

Tab. 8. Charakteristische Daten in den IR-Spektren (cm^{-1}, Film) der Acylphosphanoxide 14d,e und des Enols (Z)-15

	ν(>C=O), ν(OH)	ν(C=C)	ν(P=O)	ν_{as}(P-O-C)
14d	1659 m	1600 st[a)]	1237 sst	985 sst
14e	1632 m	1620 st	1226 sst	978 sst
(Z)-15[b)]	3300 - 2900 m,b	1615 s	1212 st-sst 1183 st-sst	980 st-sst

a) + $(C=C)_{aromat.}$ - b) IR (KBr).

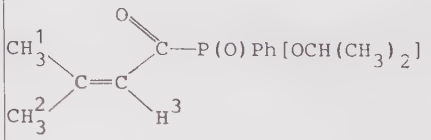
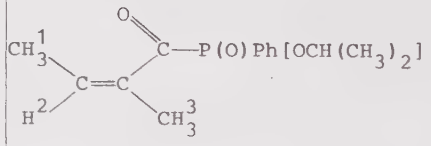
Durch die Anwesenheit einer optisch aktiven Phosphorylgruppe gehen die geminalen Methylgruppen des $OCH(CH_3)_2$-Molekülfragments in Diastereotope über, die unterschiedliche chemische Umgebung besitzen und somit in den ^1H-NMR-Spektren von 14d,e und (Z)-15 zu zwei verschiedenen Resonanzen führen, die durch Kopplung mit dem benachbarten Proton in Dubletts aufspalten. Dadurch erscheint die Signalgruppe des OCH-Wasserstoffatoms als nicht nach erster Ordnung interpretierbares Multiplett (vgl. Tab. 9).

Im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von (Z)-15 taucht die erwartete Phosphor-Phosphor-Kopplung im Gegensatz zu den Enolen (E)-9c-e, (Z)-9e und (E)-11 nicht auf, so daß man für die zwei verschieden substituierten und chemisch unterschiedlichen Phosphoratome zwei Singuletts erhält. Bei den Oxiden 14d,e beobachtet man ein ^{31}P-Signal.

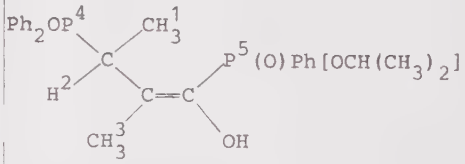
2.2. Massenspektren

In Tab. 10 sind einige charakteristische MS-Daten der Oxide 14d,e aufgeführt. Die geringen Intensitäten der Molekülspeaks stellen einen weiteren Hinweis auf die Thermolabilität dieser Verbindungen dar. Das Auftreten des Fragments $[Ph_2PO]^+$ läßt sich nur durch Kombination der beiden Bruchstücke $[PhPO]^+$ und $[Ph]^+$, die auch einzeln im Spektrum erscheinen, erklären. Durch $Ph[(CH_3)_2CHO](O)P$-Abspaltung entsteht das Fragment $[R\text{-}CO]^+$, welches wie beim Acyl(diphenyl)phosphanoxid 6d den Basispeak darstellt.

Tab. 9. Chemische Verschiebungen δ (in ppm) und Kopplungskonstanten J (in Hz) in den ^{1}H-NMR-Spektren der Oxide 14d,e und des Enols (Z)-15 (in $CDCl_3$)

Verbindung	Chemische Verschiebungen			Kopplungskonstanten
 14d	1.37	(d)	$OCHC\underline{H}_3$	$^3J_{HH}$ = 6.10
	1.43	(d)	$OCHC\underline{H}_3$	$^3J_{HH}$ = 6.10
	1.98	(d)	H^1	$^4J_{H^1H^3}$ = 1.22
	2.18	(d)	H^2	$^4J_{H^2H^3}$ = 0.98
	4.72	(m)	$OC\underline{H}(CH_3)_2$	
	6.93	(m)	H^3	
	7.28 - 7.98	(m)	Ph	
 14e	1.32	(d)	$OCHC\underline{H}_3$	$^3J_{HH}$ = 6.35
	1.42	(d)	$OCHC\underline{H}_3$	$^3J_{HH}$ = 6.10
	1.75	(s)	H^3	
	1.95	(d)	H^1	$^3J_{H^1H^2}$ = 6.59
	4.58	(m)	$OC\underline{H}(CH_3)_2$	
	7.16 - 8.12	(m)	Ph + H^2	

Fortsetzung von Tab. 9.

Verbindung	Chemische Verschiebungen			Kopplungskonstanten
 (Z)-15	1.04	(dd)	H^1	$^3J_{H^1P^4} = 15.58$; $^3J_{H^1H^2} = 7.31$
	1.27	(d)	$OCHC\underline{H}_3$	$^3J_{HH} = 6.36$
	1.32	(d)	$OCHC\underline{H}_3$	$^3J_{HH} = 6.04$
	1.89	(dd)	H^3	$^4J_{H^3P^5} = 2.38$; $^4J_{H^3P^4} = 2.38$
	4.60	(m)	H^2 + $OC\underline{H}$	
	7.21 - 8.17	(m)	Ph	

Tab. 10. Charakteristische Peaks in den Massenspektren der Oxide 14d,e (Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200 °C; Intensitäten in Klammern bezogen auf den Peak mit I = 100 %)

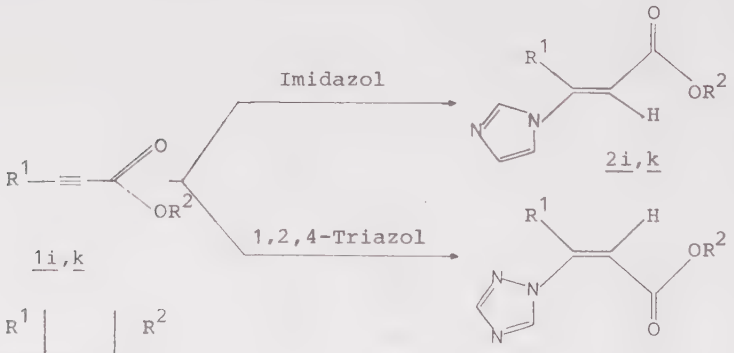
Fragment m/e	14d		14e	
$[M]^+$	266	(1)	266	(3)
$[Ph_2PO]^+$	201	(22)	201	(38)
$[PhP(O)OCH(CH_3)_2]^+$	183	(12)	183	(11)
$[PhOP(O) + H]^+$	141	(56)	141	(55)
$[(CH_3)_2C=CHCO]^+$	83	(100)	83	(100)
$[Ph]^+$	77	(36)	77	(37)
$[(CH_3)_2C=CH]^+$	55	(8)	55	(56)

V. Weitere Versuche zur Darstellung und Charakterisierung imidazolyl- und triazolylsubstituierter, α,β-ungesättigter Acylphosphane

Im Rahmen der Versuche zur Steigerung der biologischen Aktivität von α,β-ungesättigten Acyl(diphenyl)phosphanen wurden in Anlehnung an entsprechende Arbeiten mit Pyrazol[98,99], Imidazol und 1,2,4-Triazol an die Dreifachbindung von $Ph-C{\equiv}C-C(O)OC_2H_5$ und $CH{\equiv}C-C(O)OCH_3$ addiert. Die hieraus resultierenden Verbindungen sowie die entsprechenden Carbonsäuren und deren Chloride sind unseres Wissens bisher unbekannt.

1. Darstellung und Eigenschaften

Während sich an die Dreifachbindung von 1i sowohl Imidazol als auch 1,2,4-Triazol addieren lassen, gelingt eine solche Reaktion von 1k nur mit Imidazol

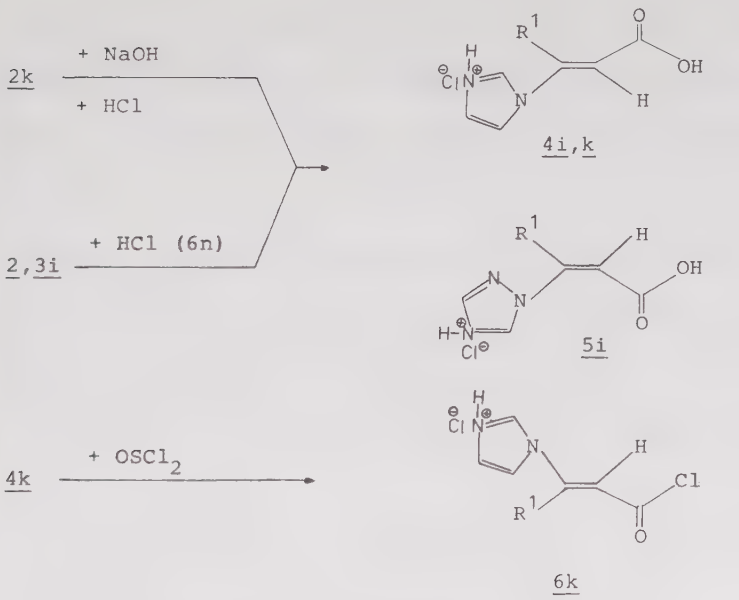


(13)

R^1		R^2
H	i	CH_3
Ph	k	C_2H_5

Nach Aufarbeitung der Reaktionsgemische erhält man in guten Ausbeuten die kristallinen Verbindungen 2i,k und 3i, die sich in polaren Lösungsmitteln leicht lösen.

Die Säuren 4i,k bzw. 5i und das Säurechlorid 6k werden nach bekannten Methoden[100-102] gewonnen.



Das für die Umwandlung der Ester 2i,k bzw. 3i in die Säuren 4i,k bzw. 5i notwendige HCl greift auch das N-Atom der Heterocyclen an. Die geringe Löslichkeit der HCl-Addukte 4i,k, 5i und 6k, auch in stark polaren organischen Solventien, führt zu einer erheblichen Einschränkung der Reaktivität, so daß von weiteren Umsetzungen mit dem Acyl(diphenyl)phosphan 1g abgesehen wurde. Versuche HCl thermisch oder mit Hilfe von voluminösen Basen abzuspalten, mißlangen.

Während die Imidazolderivate 2,4i in der E-Konfiguration entstehen, fällt die Triazolverbindung 3i als Z-Isomeres an. Bei 2,4k war aus den ^{1}H-NMR-Daten nicht zu ermitteln, ob die E- oder Z-Form vorliegt.

2. Diskussion spektroskopischer Daten

Die >C=O- und C=C-Valenzschwingungen der Ester 2i,k und 3i absorbieren im Bereich analoger Verbindungen[98]. Im Gebiet der C-O-C-Frequenzen der Estergruppe zeigen die Spektren von 2,3i neben einer intensiven Bande bei 1170 bzw. 1188 cm^{-1} eine weitere vergleichbar starke Absorption bei 1180 bzw. 1200 cm^{-1}, die auf die verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten der Estergruppe infolge Rotation um die C-C- und C-OR-Bindung der C-C(=O)-OR -Gruppe zurückgeht[98,103,104]. Den gleichen Effekt beobachtet man auch bei 2k; das IR-Spektrum zeigt neben einer Absorption bei 1160 cm^{-1} eine Bande geringerer Intensität bei 1180 cm^{-1}.

Die Spektren der HCl-Addukte 4i,k, 5i und 6k sind neben ν(>C=O) und ν(C=C) durch eine breite, intensive N-H-Absorption zwischen 3200 und 2200 cm^{-1} gekennzeichnet, welche bei den Säuren 4i,k und 5i mit der OH-Valenzschwingung zusammenfällt (vgl. Tab. 11).

Aus den Kopplungskonstanten $^3J_{HH}$ in den ^{1}H-NMR-Spektren der Imidazolderivate 2,4i erkennt man das Vorliegen trans-ständiger, bei der 1,2,4-Triazolverbindung 3i cis-ständiger Vinylprotonen[105,106].

Tab. 11. Charakteristische Daten in den IR-Spektren (cm^{-1}, KBr) der Ester 2i,k, 3i, der Säuren 4i,k, 5i und des Säurechlorids 6k

	ν(OH), ν(NH)	ν(>C=O)	ν(C=C)	ν(C-O-C)
2i		1719 sst	1659 sst	1170 sst
				1180 st-sst
2k		1720 sst	1630 sst	1160 sst
				1180 st,sch
3i		1716 sst	1661 sst	1188 sst
				1200 sst,sch
4i	3200 - 2200 sst,b	1698 sst	1654 st-sst	
4k	3200 - 2200 sst,b	1710 sst	1642 st	
5i	3200 - 2200 sst,b	1727 sst	1665 sst	
6k	3200 - 2200 st,b	1745 sst	1607 sst[a)]	

a) + $(C=C)_{aromat.}$

Während die ionenstoßinduzierten Massenspektren von 2i,k und 3i jeweils den für die monomere Zusammensetzung erwarteten Molekülpeak ergeben, liefern die Spektren von 4i,k, 5i und 6k als Peak höchster Masse nur das Fragment $[M - HCl]^+$.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

I. Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Soweit es sich nicht um Oxidationen mit sorgfältig getrocknetem (mehrere U-Rohre mit P_4O_{10} und Molekularsieb) Sauerstoff handelt, wurden sämtliche Umsetzungen unter N_2-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, $LiAlH_4$, Molekularsieb) und N_2-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die bei der Darstellung der Acylphosphanoxide verwendeten Glasgeräte wurden zur Hydrophobierung der Oberfläche mit Chlor(trimethyl)silan behandelt.

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

3-Methyl-, trans-2-Methylbutensäurechlorid und Propensäurechlorid wurden durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäuren mit $OSCl_2$ bzw. PCl_3 dargestellt[107-109]. 2-Methylpropensäurechlorid wurde uns von der Firma BAYER AG überlassen. Diphenyl-(trimethylsilyl)phosphan entsteht aus $(CH_3)_3SiCl$ und $LiPPh_2$[110]. Letzteres erhält man durch Reduktion von Triphenylphosphan mit Lithium (Draht) in Tetrahydrofuran[110]. Hydrolyse von $LiPPh_2$ liefert Diphenylphosphan[111], welches mit Preßluft in Isopropanol zu $HP(O)Ph_2$ oxidiert wird[112]. Hydrolysiert man $LiPPh_2$ nach Entfernen des Solvens i. Vak. mit D_2O, erhält man Deuterodiphenylphosphan. Dieses kann ohne Verwendung eines

Lösungsmittels mit reinem Sauerstoff in $DP(O)Ph_2$ übergeführt werden. Chlor(trimethyl)silan und Triphenylphosphan waren Geschenke der BASF Aktiengesellschaft. Methyl(diphenyl)phosphinit entsteht aus Chlor(diphenyl)phosphan durch Alkoholyse mit überschüssigem Methanol und Triethylamin als Katalysator[113,114]. Diisopropyl(phenyl)phosphinit erhält man durch Umsetzung von Dichlor(phenyl)phosphan mit Ethanol und Pyridin als Katalysator[115]. η^5-$C_5H_5Mn(CO)_3$ wird nach Literaturvorschrift[116] gewonnen. Imidazol und 1,2,4-Triazol wurden uns vom Consortium für elektrochemische Industrie, München, überlassen.

3. Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff diente ein vollautomatisches Mikroelementaranalysengerät, Modell 1104, der Fa. Carlo Erba. Zur Ermittlung der Chlorwerte wird die Probe nach Schöniger[117] aufgeschlossen. Chlorid titriert man mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon[118]. Den Phosphorgehalt gewinnt man dadurch, daß man die Verbindungen nach Wurzschmitt[119] mit Na_2O_2 und Ethylenglykol in der Parr-Bombe[120] aufschließt, das Phosphat in Form von $MgNH_4PO_4$ fällt[121] und nach dem Glühen als $Mg_2P_2O_7$ gravimetrisch bestimmt[122]. Nach Aufschluß im Schöniger-Kolben findet man die Manganwerte durch Atomabsorption (Atomabsorptionsspektralphotometer der Fa. Perkin-Elmer, Modell 4000).

4. Bemerkungen zu den Messungen

Massenspektren: Varian MAT 711 A. - IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 114c. - Raman-Spektren: Coderg PH 1 (Krypton- bzw. Argon-Laser, Erregerlinie 647.1 bzw. 514.5 nm, Energie 400 bzw. 300 mW). - ^{1}H-, $^{13}C\{^{1}H\}$- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 (Meßfrequenzen 80, 20.12, 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O). - UV-Spektren: Beckman Acta M VII. - Mitteldruckchromatographie: Pumpe der Fa. CfG, Modell Duramat, Lobar-Fertigsäule Li-Chroprep Si 60, Gr. B der Fa. Merck, UV-Detektor UA-5 der Fa. Isco. - Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer.

II. Darstellung der Acylphosphane 1

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 1c-h aus Säurechlorid und $(CH_3)_3SiPPh_2$: Zu einer Lösung von 10 mmol des in 50 ml Petrolether (Sdb. 30 - 50 °C) bzw. THF gelösten oder suspendierten Säurechlorids tropft man unter Rühren unterhalb -40 °C innerhalb 1 - 2 h die äquimolare Menge $(CH_3)_3SiPPh_2$, bei 1h 20 mmol, in 20 ml Petrolether bzw. THF. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man die Lösung noch 1 h bei der jeweils angegebenen Temperatur rühren. Entsprechend ihrer Löslichkeit werden 1d,e,h bei -80 °C, -60 °C bzw. -40 °C und 1c,f bei 20 °C abfiltriert (D 3). Anschließend wird bei 20 °C (1h bei -40 °C) i. Hochvak. getrocknet.

Im Falle von 1g zieht man THF nach Abfiltrieren (D 3) des unumgesetzten Säurechlorids und der Nebenprodukte ab und rührt das Gemisch nach Zugabe von 50 ml Diethylether 5 h. In Ether unlösliches orangefarbenes 1g wird abfiltriert (D 3) un i. Hochvak. getrocknet.

1) (2-Methylpropenoyl)diphenylphosphan (1c): Reaktionstemp. -40 °C. Ausb. 2.03 g (79.8 %), Smp. 68 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 239, 385 nm. - MS (70 eV): m/e = 254 (58 %, M^+); 226 (60, M - CO); 185 (42, PPh_2^+); 108 (25, PhP^+); 69 [100, $CH_2=C(CH_3)CO^+$]; 41 [43, $CH_2=C(CH_3)^+$]. - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 11.19 (s).

$C_{16}H_{15}OP$ (254.3) Ber. C 75.56 H 5.95 P 12.18
Gef. C 75.71 H 5.71 P 11.76

2) (3-Methylbutenoyl)diphenylphosphan (1d): Reaktionstemp. -80 °C. Ausb. 1.97 g (73.5 %), gelbes Öl, Smp. -24 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 246, 249, 253, 257, 260, 264, 395 nm. - MS (70 eV): m/e = 268 (6 %, M^+); 240 (3, M - CO); 186 (21, PPh_2 + H); 108 (36, PhP^+); 83 [100, $(CH_3)_2C=CHCO^+$]; 55 [29, $(CH_3)_2C=CH^+$]. - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 20.83 (s).

$C_{17}H_{17}OP$ (268.3) Ber. C 76.11 H 6.39 P 11.54
Gef. C 75.32 H 7.19 P 11.03

3) (2-Methylbutenoyl)diphenylphosphan (1e): Reaktionstemp. -60 °C. Ausb. 2.13 g (79.5 %), Zers.-P. > 40 °C (aus Petrolether). - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 241, 252, 379 nm. - MS (70 eV):

m/e = 268 (6 %, M^+); 240 (2, M - CO); 186 (24, PPh_2 + H); 108 (45, PhP^+); 83 [100, $CH_3CH=C(CH_3)CO^+$]; 55 [76, $CH_3CH=C(CH_3)^+$]. - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 8.02 (s).

$C_{17}H_{17}OP$ (268.3) Ber. C 76.11 H 6.39 P 11.54
Gef. C 75.92 H 6.02 P 11.20

4) [(E)-3-Phenylpropenoyl]diphenylphosphan (1f): Reaktionstemp. -40 °C. Ausb. 2.80 g (88.6 %). Smp. 79 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 238, 313, 412 nm. - MS (70 eV): m/e = 316 (1 %, M^+); 186 (7, Ph_2P + H); 183 (8, Ph_2P - 2 H); 147 (28, $PhCH=CHCOO^+$); 132 (13, PhCH=CHCO + H); 131 (100, $PhCH=CHCO^+$); 103 (45, $PhCH=CH^+$); 77 (25, Ph^+). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 17.34 (s).

$C_{21}H_{17}OP$ (316.2) Ber. C 79.76 H 5.42 P 9.79
Gef. C 79.42 H 5.42 P 9.51

5) 1-N-(1-Diphenylphosphinyl-3-phenyl-2-propen-1-on-3-yl)imidazoliumchlorid (1g): Reaktionstemp. -40 °C. Ausb. 2.37 g (56.6 %). Zers.-P. > 61 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 238, 266, 294, 436 nm. - MS (70 eV): m/e = 382 (1 %, M - HCl; bez. auf ^{35}Cl); 370 (3, $Ph_4P_2^+$); 186 (39, Ph_2P + H); 154 (21, Ph_2^+); 108 (46, PhP^+); 71 (100, + 3 H); 131 (10, PhC=CHCO + H); 68 (19,).

$C_{24}H_{20}ClN_2OP$ (418.9)

Ber. C 68.82 H 4.81 Cl 8.46 N 6.69 P 7.39
Gef. C 69.49 H 5.15 Cl 7.81 N 7.02 P 7.04

Molmasse 428 (osmometr. in CH_2Cl_2).

6) (E)-2-Buten-1,4-dion-1,4-bis(diphenylphosphan) (1h): Reaktionstemp. -35 °C. Ausb. 3.71 g (82.1 %). Zers.-P. > 66 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 247, 326, 444 nm. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 452 (M^+).

$C_{28}H_{22}O_2P_2$ (452.4) Ber. C 74.33 H 4.90 P 13.69

Gef. C 73.05 H 4.61 P 13.24

Molmasse 559 (osmometr. in $CHCl_3$).

III. Darstellung der Imidazolide 2 und 3

1) 3-Phenyl-3-diphenylphosphinyl-propionylimidazolid (2): Zu einer Lösung von 1.582 g (5,0 mmol) 1f in 40 ml $CHCl_3$ gibt man 0.34 g (5,0 mmol) Imidazol und rührt das Gemisch bei 20 °C 96 h. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Zugabe von 100 ml Diethylether wird farbloses 2 abfiltriert (D 3), mehrmals mit je 15 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.83 g (43.2 %). Smp. 131 - 133 °C. - IR (KBr): 1735 sst (>C=O); 1635 cm^{-1}, m (C=C). - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.25 (m, $PCHCH_2$); 4.21 (m, $PCHCH_2$); 6.96 - 7.93 (m, Ph + Imidazol-H). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = -0.60 (s). - MS (70 eV): m/e = 384 (9 %, M^+); 199 (3, M - Ph_2P); 198 (17, M - Ph_2P - H); 186 (41, Ph_2P + H); 131 (100, $PhCH-CH_2CO$ - H); 68 (51,).

$C_{24}H_{21}N_2OP$ (384.4)

Ber. C 74.99 H 5.51 N 7.29 P 8.05

Gef. C 74.15 H 4.86 N 6.96 P 8.36

2) 3-Phenyl-3-diphenylphosphoryl-propionylimidazolid (3): In eine Suspension von 0.89 g (2.32 mmol) 2 in 120 ml Diethylether leitet man so lange getrockneten Sauerstoff ein bis dieser nicht mehr absorbiert wird. Farbloses 3 wird abfiltriert (D 3) und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.88 g (94.6 %). Zers.-P. > 198 °C. - IR (KBr): 1730 sst (>C=O); 1187 cm^{-1}, st (P=O). - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.58 (m, $PCHCH_2$); 4.31 (m, $PCHCH_2$); 6.98 - 8.10 (m, Ph + Imidazol-H). - $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 33.16 (s). - MS (70 eV): m/e = 400 (1 %, M^+); 333 (90, M -); 201 (68, Ph_2PO^+); 199 (7, M - Ph_2PO); 131 (100, $PhCH-CH_2CO$ - H); 68 (58, H-).

$C_{24}H_{21}N_2O_2P$ (400.4)

Ber.	C 71.99	H 5.29	N 7.00	P 7.73
Gef.	C 71.42	H 4.71	N 6.55	P 7.58

IV. Darstellung der ungesättigten, acylphosphansubstituierten Metallkomplexe 4 und 5

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 4,5f aus 1f und η^5-$C_5H_5Mn(CO)_3$: 0.65 g (3.2 mmol) η^5-$C_5H_5Mn(CO)_3$ werden in 70 ml THF 1h mit einer Hg-Tauchlampe (TQ 150, Original HANAU) belichtet, wobei eine Lösung von (η^5-C_5H_5)$Mn(CO)_2$THF entsteht. Anschließend tropft man hierzu 0.51 g (1.6 mmol) 1f in 30 ml THF und erwärmt die Mischung unter Rühren 1 h auf 50 °C. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 5 ml Toluol aufgenommen und säulenchromatographisch aufgearbeitet (Länge 23 cm, Ø 2,5 cm; Kieselgel Merck Akt. 0; Eluiermittel

Toluol). Nach Abziehen des Toluols der zweiten Fraktion i. Vak. und Zugabe von 25 ml n-Hexan geht 4f im Gegensatz zu 5f in Lösung. 5f wird abfiltriert (D 3), mehrmals mit je 5 ml n-Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. 4f erhält man aus dem Filtrat durch Abziehen des n-Hexans i. Vak.

1) (Dicarbonyl)η^5-cyclopentadienyl[(E)-3-phenylpropenoyl)diphenylphosphan]mangan (4f): Ausb. 0.24 g (30.4 %). Zers.-P. > 68 °C. - IR (KBr): 1934 sst, 1863 sst (C≡O); 1650 m (>C=O); 1593 cm^{-1}, m-st (C=C) + $(C=C)_{aromat.}$. - IR (n-Hexan): 1948 sst, 1891 cm^{-1}, sst (C≡O). - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.38 (d, $^3J_{HP}$ = 1.83, C_5H_5); 6.96 (dd, $^3J_{HH}$ = 15.5 Hz; $^3J_{HP}$ = 1.10 Hz; CH=CHC(O)P); 7.26 - 7.80 (m, Ph + CH=CHC(O)P). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 101.72 (s). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 492 (M^+).

$C_{28}H_{22}MnO_3P$ (492.4)

Ber.	C 68.30	H 4.50	Mn 11.16	P 6.29
Gef.	C 67.91	H 4.76	Mn 11.28	P 6.02

2) (Dicarbonyl)η^5-cyclopentadienyl{(dicarbonyl)η^5-cyclopentadienyl[(3-phenyl-2,3-η^2-propenoyldiphenylphosphan]mangan}mangan (5f): Ausb. 0.16 g (14.8 %). Smp. 156 - 158 °C. - IR (KBr): 1977 sst, 1928 sst, 1922 sst, 1860 sst (C≡O); 1631 cm^{-1}, m (>C=O). - IR (CCl_4): 1988 st, 1939 sst, 1873 cm^{-1}, st (C≡O). - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.91 (s, C_5H_5); 4.31 (d, $^3J_{HP}$ = 1.95 Hz; C_5H_5); 4.41 (m, CHCHC(O)P); 7.26 - 7.89 (m, Ph). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 101.30 (s). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e =

668 (M^+).

$C_{35}H_{27}Mn_2O_5P$ (668.4)

Ber. C 62.89 H 4.07 Mn 16.44 P 4.63

Gef. C 63.38 H 3.86 Mn 16.33 P 4.44

V. Darstellung der Acylphosphanoxide 6, der Ester 7 und des Enolethers 8

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 6d,e und (E)-7bb',cc',ff' aus Säurechlorid und CH_3OPPh_2: 10 mmol Säurechlorid und die äquimolare Menge $Ph_2P\text{-}OCH_3$ werden bei -196 °C ohne Lösungsmittel vereinigt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. läßt man das Gemisch 2 h stehen und entfernt anschließend CH_3Cl i. Hochvak. 6d,e fallen analysenrein an. Bei 6e muß das Säurechlorid im Überschuß (15 mmol) zugegeben werden. Zur Aufarbeitung von (E)-7bb',cc' gibt man zu den aus RC(O)Cl [R = $CH_3CH{=}CH$, $CH_2{=}CCH_3$] und Ph_2POCH_3 erhaltenen Rohprodukten 80 ml Diethylether. Unlösliches (E)-7bb' wird nach 16 h Rühren filtriert (D 3) und i. Hochvak. getrocknet. Nach Erwärmen der etherischen Lösung von (E)-7cc' auf 30 °C wird dekantiert. Bei -30 °C scheiden sich nach ca. 18 h farblose Kristalle ab, die man bei -10 °C abfiltriert (Kühlmantelfritte, D 3) und i. Hochvak. trocknet. Bei (E)-7ff' wird das Rohprodukt in 15 ml $CHCl_3$ gelöst und (E)-7ff' durch portionsweise Zugabe von insgesamt 25 ml Petrolether (Sdb. 30 - 50 °C) zu Kristallisieren gebracht. Farbloses (E)-7ff' wird abfiltriert (D 3) und i. Hochvak. getrocknet.

1) (3-Methylbutenoyl)diphenylphosphanoxid (6d): Ausb. 2.84 g (100 %), gelbes Öl. - MS (70 eV): m/e = 284 (10 %, M^+); 256 (2, M - CO); 202 (21, Ph_2PO + H); 201 (13, Ph_2PO^+); 185 (5, PPh_2^+); 100 [31, $(CH_3)_2C{=}CHCO$ + OH]; 83 [100, $(CH_3)_2C{=}CHCO^+$]; 77 (10, Ph^+); 55 [45, $(CH_3)_2C{=}CH^+$]. - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 17.10 (s).

$C_{17}H_{17}O_2P$ (284.3) Ber. C 71.82 H 6.03 P 10.90
Gef. C 72.49 H 6.78 P 11.32

2) (2-Methylbutenoyl)diphenylphosphanoxid (6e): Ausb. 2.84 g (100 %), hellgelbes Öl. - MS (70 eV): m/e = 284 (3 %, M^+); 256 (3, M - CO); 202 (14, Ph_2PO + H); 201 (19, Ph_2PO^+); 185 (7, PPh_2^+); 100 [100, $CH_3CH{=}C(CH_3)CO$ + OH]; 83 [43, $CH_3CH{=}C(CH_3)CO^+$]; 77 (15, Ph^+); 55 [100, $CH_3CH{=}C(CH_3)^+$]. - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 21.80 (s).

$C_{17}H_{17}O_2P$ (284.3) Ber. C 71.82 H 6.03 P 10.90
Gef. C 72.42 H 6.88 P 10.65

3) (E)-1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-1-butenyl-(E)-butenoat ((E)-7bb')

a) Durch Arbusov-Reaktion aus $CH_3CH{=}CHC(O)Cl$ und CH_3OPPh_2: Ausb. 1.39 g (51.5 %), Smp. 163 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 236, 241, 260, 266, 273 nm. - MS (70 eV): m/e = 540 (1 %, M^+); 201 (100, Ph_2PO^+); 185 (19, PPh_2^+); 108 (17, PhP^+); 86 (75, $CH_3CH{=}CHCOO$ + H); 77 (31, Ph^+); 69 (67, $CH_3CH{=}CHCO^+$); 41 (83, $CH_3CH{=}CH^+$). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 22.7 (d, $^4J_{PP}$ = 4.6 Hz; PCO); 32.7 (d, $^4J_{PP}$ = 4.6 Hz; PC).

$C_{32}H_{30}O_4P_2$ (540.5) Ber. C 71.11 H 5.59 P 11.46
a) Gef. C 70.58 H 5.15 P 11.10
b) Gef. C 70.89 H 5.55 P 11.72

b) Aus (E)-8b' und $CH_3CH{=}CHC(O)Cl$: Bei -30 °C werden 2.43 g (5 mmol) (E)-8b' in 150 ml Diethylether unter Rühren mit der äquimolaren Menge (0.52 g, 5 mmol) $CH_3CH{=}CHC(O)Cl$ versetzt. Nach Erwärmen des Gemisches auf Raumtemp. und 18 h Rühren wird ausgefallenes (E)-7bb' abfiltriert (D 3) und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.63 g (60.4 %), Smp. 164 °C. - IR (KBr): 1745 sst (>C=O); 1654 m-st, 1645 m-st (C=C); 1199 sst, 1182 cm^{-1}, st (P=O).

4) (E)-2-Methyl-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1-propenyl-2-methylpropenoat ((E)-7cc'): Ausb. 0.86 g (31.8 %), Smp. 45 - 48 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 242, 261, 268, 275 nm. - MS (70 eV): m/e = 540 (1 %, M^+); 201 (100, Ph_2PO^+); 185 (5, Ph_2P^+); 154 (7, Ph_2^+); 86 [7, $CH_2{=}C(CH_3)COO + H$]; 69 [3, $CH_2{=}C(CH_3)CO^+$]; 41 [6, $CH_2{=}C(CH_3)^+$]. - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 25.82 (d, $^4J_{PP}$ = 6.0 Hz; PCO); 27.3 (d, $^4J_{PP}$ = 6.0 Hz; PC).

$C_{32}H_{30}O_4P_2$ (540.5) Ber. C 71.11 H 5.59 P 11.46
Gef. C 70.38 H 5.49 P 11.13

5) (E)-3-Phenyl-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1-propenyl-(E)-3-phenylpropenoat ((E)-7ff'): Ausb. 2.00 g (60.2 %), Smp. 180 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 234, 242, 277, 289 nm. - MS (70 eV): m/e = 664 (1 %, M^+); 201 (100, Ph_2PO^+); 185 (5, Ph_2P^+); 148

(36, PhCH=CHCOO + H); 147 (42, $PhCH=CHCOO^+$); 131 (57, $PhCH=CHCO^+$); 103 (34, $PhCH=CH^+$). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 23.01 (d, $^4J_{PP}$ = 3.67 Hz; PCO); 30.23 (d, $^4J_{PP}$ = 3.67 Hz; PC).

$C_{42}H_{34}O_4P_2$ (664.7) Ber. C 75.89 H 5.15 P 9.32
Gef. C 75.52 H 5.15 P 9.11

6) (E)-1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-1-butenylmethylether ((E)-8b'): Zu einer Lösung von 0.522 g (4.99 mmol) frisch destilliertem $CH_3CH=CHC(O)Cl$ in 100 ml Diethylether tropft man unter Rühren bei -30 °C innerhalb 3 h eine solche von 1.08 g (4.99 mmol) CH_3OPPh_2 in 25 ml Diethylether. Farbloses, kristallines (E)-8b' wird bei -30 °C abfiltriert (D 3), mit 10 ml Diethylether gewaschen und bei -30 °C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.94 g (38.7 %), Zers.-P. > 71 °C. - MS (70 eV): m/e = 486 (2 %, M^+); 418 [2, $Ph_2(O)POP(O)Ph_2^+$]; 285 (4, M - Ph_2PO); 262 (12, Ph_3P^+); 219 [36, $Ph_2(O)POH$ + H]; 202 (56, Ph_2PO + H); 201 (100, Ph_2PO^+); 183 (21, Ph_2P - 2 H); 77 (31, Ph^+); 69 (18, M - 2 Ph_2PO - CH_3). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 22.13 (d, $^4J_{PP}$ = 6.42 Hz; PCO); 43.42 (d, $^4J_{PP}$ = 6.42 Hz; PC).

$C_{29}H_{28}O_3P_2$ (486.5) Ber. C 71.60 H 5.80 P 12.73
Gef. C 71.59 H 6.02 P 12.85

VI. Darstellung der Enole 9, 11, 12, des Phosphinats 10 und des Alkohols 13

a) Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von (E)-9c,d, (Z)-9e, (E)-12d und 10d aus 6c-e durch Hydrolyse: 10 mmol 6c-e werden in 150 ml Diethylether gelöst und mit 5 mmol H_2O bzw. D_2O versetzt. Unter kräftigem Rühren fallen (E)-9c nach ca. 5 min und (E)-9d, (E)-12d, (Z)-9e nach ca. 30 h kristallin an. Nach Abfiltrieren (D 3) werden die Verbindungen i. Hochvak. getrocknet. Aus dem Filtrat von (E)-9d kristallisiert 10d bei 20 °C nach einer Woche. Die Lösung wird abdekantiert und das Phosphinat i. Vak. getrocknet.

b) Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von (E)-9d,e, (Z)-9e, (E)-12d und 10d aus 6d,e und $HP(O)Ph_2$ bzw. $DP(O)Ph_2$: Zu 10 mmol 6d,e wird die äquimolare Menge an $HP(O)Ph_2$ bzw. $DP(O)Ph_2$ in 200 ml Diethylether gegeben. Nach 28 h Rühren bei 20 °C werden die ausgefallenen Produkte (E)-9d, (E)-12d und (Z)-9e abfiltriert (D 3) und i. Vak. getrocknet. Aus dem Filtrat von (E)-9d kristallisiert 10d nach einer Woche. (E)-9e erhält man nach Einengen des Filtrats von (Z)-9e i. Vak. bis zur beginnenden Trübung. Die Kristalle werden nach Abdekantieren der überstehenden Lösung i. Hochvak. getrocknet.

c) Darstellung von (Z)-9e aus 1e durch Oxidation in Gegenwart von $HP(O)Ph_2$: 10 mmol 1e und die äquimolare Menge $HP(O)Ph_2$ werden in 100 ml Diethylether gelöst. Bei 20 °C leitet man in die Lösung getrockneten Sauerstoff bis zur Entfärbung. Die Gas-

zufuhr muß so reguliert werden, daß der Sauerstoff vollständig absorbiert wird. (Z)-9e wird abfiltriert (D 3) und i. Hochvak. getrocknet.

1) 2-Methyl-(E)-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1-propen-1-ol ((E)-9c):

a) Aus 6c und H_2O: Ausb. 2.23 g (94.5 %), Zers.-P. > 156 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 242, 269, 276 nm. - MS (70 eV): m/e = 472 (1 %, M^+); 271 (9, M - $OPPh_2$); 202 (47, $OPPh_2$ + H); 201 (100, $OPPh_2^+$); 124 (19, $PhPO^+$); 77 (22, Ph^+). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 25.60 (d, $^4J_{PP}$ = 8.25 Hz; PCO); 38.44 (d, $^4J_{PP}$ = 8.25 Hz; PC).

$C_{28}H_{26}O_3P_2$	(472.5)	Ber.	C 71.18	H 5.55	P 13.11
		Gef.	C 70.99	H 5.97	P 12.86

2) 3-Methyl-(E)-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1-buten-1-ol ((E)-9d):

a) Aus 6d und H_2O: Ausb. 0.86 g (35.4 %), Zer.-P. > 129 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 239, 265, 273 nm. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 486 (M^+). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 21.24 (d, $^4J_{PP}$ = 6.42 Hz; PCO); 48.27 (d, $^4J_{PP}$ = 6.42 Hz; PC).

$C_{29}H_{28}O_3P_2$	(486.5)	Ber.	C 71.60	H 5.80	P 12.73
		a) Gef.	C 70.86	H 5.54	P 12.38
		b) Gef.	C 71.54	H 6.21	P 12.55

b) Aus 6d und $HP(O)Ph_2$: Ausb. 2.46 g (50.6 %), Zers.-P. > 127 °C. - IR (KBr): 2300 - 2700 m,b (OH); 1616 m-st (C=C);

1195 st, 1144 cm^{-1}, sst (P=O). - Molmasse 471 (osmometr. in $CHCl_3$).

3) 3-Methyl-(E)-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1-buten-1-[D]-ol ((E)-12d):

a) Aus 6d und D_2O: Ausb. 0.88 g (36.1 %), Zers.-P. > 135 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 240, 266, 274 nm. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 487 (M^+).

$C_{29}H_{27}DO_3P_2$ (487.5)	Ber.	C 71.45	H + D 5.99	P 12.71
	a) Gef.	C 71.27	H + D 5.91	P 12.53
	b) Gef.	C 71.53	H + D 6.08	P 12.45

b) Aus 6d und $DP(O)Ph_2$: Ausb. 1.88 g (38.6 %), Zers.-P. > 139 °C. - IR (KBr): 1900 - 2050 m,b (OH); 1616 m-st (C=C); 1196 st, 1141 cm^{-1}, sst (P=O). - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 239, 266, 274 nm. - Molmasse 460 (osmometr. in $CHCl_3$).

4) 2-Methyl-(E)-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1-buten-1-ol ((E)-9e):

b) Aus 6e und $HP(O)Ph_2$: Ausb. 1.14 g (23.5 %), Zers.-P. > 124 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 486 (M^+). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 25.84 (d, $^4J_{PP}$ = 6.42 Hz; PCO); 40.52 (d, $^4J_{PP}$ = 6.42 Hz; PC).

$C_{29}H_{28}O_3P_2$ (486.5)	Ber.	C 71.60	H 5.80	P 12.73
	Gef.	C 71.89	H 6.15	P 12.30

5) 2-Methyl-(Z)-1,3-bis(diphenylphosphoryl)-1-buten-1-ol ((Z)-9e):

a) Aus 6e und H_2O: Ausb. 1.63 g (67 %), Zers.-P. > 123 °C. - UV (CH_3CH_2OH): λ_{max} = 204, 224, 265, 273 nm. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 486 (M^+). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR (CH_3CH_2OH): δ = 27.40 (d, $^4J_{PP}$ = 6.42 Hz; PCO); 35.97 (d, $^4J_{PP}$ = 6.42 Hz; PC).

$C_{29}H_{28}O_3P_2$ (486.5) Ber. C 71.60 H 5.80 P 12.73

a) Gef. C 72.30 H 6.26 P 12.30

b) Gef. C 71.24 H 5.13 P 12.92

c) Gef. C 71.30 H 6.42 P 12.43

b) Aus 6e und $HP(O)Ph_2$: Ausb. 1.96 g (40.3 %), Zers.-P. > 125 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 486 (M^+). - IR (KBr): 2800 - 3200 m,b (OH); 1620 s-m (C=C); 1180 cm^{-1}, sst (P=O). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR (CH_3CH_2OH): δ = 27.40 (d, $^4J_{PP}$ = 6.42 Hz; PCO); 35.97 (d, $^4J_{PP}$ = 6.42 Hz; PC). - $^{13}C\{^1H\}$-NMR (CD_3OD): δ = 11.53 (d, $^2J_{CP}$ = 4.0 Hz; $\underline{C}H_3$-C-P); 17.56 (t, $^3J_{CP}$ = 4.5 Hz; $\underline{C}H_3$-C=C); 39.72 (dd, $^1J_{CP}$ = 77.24 Hz, $^3J_{CP}$ = 10.3; P-$\underline{C}$-C=C); 129.24 - 133.66 (m, $\underline{C}$-Ph + $\underline{C}$=$\underline{C}$).

c) Aus 1e durch Oxidation in Gegenwart von $HP(O)Ph_2$: Ausb. 1.93 g (39.7 %), Zers.-P. > 124 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 486 (M^+). - IR (KBr): 2800 - 3200 m,b (OH); 1619 s-m (C=C); 1178 cm^{-1}, sst (P=O).

6) (E)-1,3-Bis(diphenylphosphoryl)-1-buten-1-ol ((E)-11): Zu einer Lösung von 0.522 g (4.99 mmol) des in 100 ml Diethylether gelösten, frisch destillierten Säurechlorids CH_3CH=CHC(O)Cl

tropft man unter Rühren bei -30 °C innerhalb 1 h die äquimolare Menge (1.08 g, 4.99 mmol) CH_3OPPh_2 in 20 ml Diethylether. Nach 2 h werden 1.01 g (4.99 mmol) $HP(O)Ph_2$ in 100 ml Diethylether zur Reaktionslösung gegeben. Nach weiteren 2 h Rühren bei -30 °C wird das Gemisch langsam auf 20 °C erwärmt. Das ausgefallene, farblose, kristalline Enol (E)-11 wird abfiltriert (D 3), mit 10 ml Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.54 g (22.9 %), Zers.-P. > 132 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 236, 241, 259, 261, 274 nm. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 472 (M^+). $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 22.09 (d, $^4J_{PP}$ = 6.42 Hz; PCO); 43.77 (d, $^4J_{PP}$ = 6.42 Hz; PC).

$C_{28}H_{26}O_3P_2$ (472.5) Ber. C 71.18 H 5.55 P 13.11
Gef. C 70.93 H 5.60 P 12.79

7) 3-Methyl-1-diphenylphosphoryl-2-butenyl-1-diphenylphosphinat (10d):

a) Aus 6d und H_2O: Ausb. 0.40 g (16.5 %), Smp. 152 - 153 °C (aus Diethylether). - MS (70 eV): m/e = 486 (8 %, M^+); 285 (28, M - $OPPh_2$); 217 [31, $Ph_2(O)PO^+$]; 202 (46, Ph_2PO + H); 201 (100, Ph_2PO^+); 124 (13, $PhPO^+$); 77 (47, Ph^+); 55 [3, $(CH_3)_2C{=}CH^+$]. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 235, 239, 253, 259, 265, 273 nm. - IR (KBr): 2931 m ($C_{aliphat.}$-H); 1664 m (C=C); 1221 sst, 1206 sst (P=O); 965 cm^{-1}, sst (P-O-C). - Raman (Festkörper): 2936 st ($C_{aliphat.}$-H); 1669 st (C=C); 1225 m, 1210 m (P=O); 968 cm^{-1}, s (P-O-C). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 29.71 (d, $^3J_{PP}$ = 27.19 Hz; PCOP); 33.20 (d, $^3J_{PP}$ = 27.19 Hz; POCP).

$C_{29}H_{28}O_3P_2$ (486.5) Ber. C 71.60 H 5.80 P 12.73
a) Gef. C 71.78 H 6.08 P 12.55
b) Gef. C 71.76 H 6.10 P 12.95

b) Aus 6d und $HP(O)Ph_2$: Ausb. 0.26 g (10.7 %), Smp. 151 - 152 °C (aus Diethylether). - IR (KBr): 2930 m ($C_{aliphat.}$-H); 1666 m (C=C); 1222 sst, 1206 sst (P=O); 964 cm^{-1}, sst (P-O-C). - Molmasse 478 (osmometr. in $CHCl_3$).

8) 3-Phenyl-1,1-bis(diphenylphosphoryl)-2-propen-1-ol (13):

a) Aus 1f durch Oxidation in Gegenwart von $HP(O)Ph_2$: Durch eine Lösung von 1.8 g (5.69 mmol) 1f und 1.15 g (5.69 mmol) $HP(O)Ph_2$ in 100 ml Diethylether leitet man bei 20 °C unter Rühren bis zur Entfärbung trockenen Sauerstoff. Dabei muß die Gaszufuhr so dosiert werden, daß der Sauerstoff gerade vollständig absorbiert wird. Der ausgefallene farblose Alkohol 13 wird abfiltriert (D 3), mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.41 g (46.4 %), Smp. 121 - 123 °C. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, -25 °C): δ = 3.1 - 2.5 (m, OH); 6.35 - 8.14 (m, Ph + CH=CH). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$, -25 °C): δ = 29.47 (s). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 534 (M^+). - Nachweis der Zerfallsprodukte $HP(O)Ph_2$ und 6f: $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 21.5 (s, $HP(O)Ph_2$) (Lit.[22]: 21.6); 19.2 (s, 6f).

$C_{33}H_{28}O_3P_2$ (534.5) Ber. C 74.15 H 5.28 P 11.59
a) Gef. C 73.76 H 5.29 P 11.23
b) Gef. C 73.46 H 5.29 P 11.13

b) Aus 1f durch Oxidation in Gegenwart von H_2O: Durch eine Lösung von 2.5 g (7.9 mmol) 1f in 250 ml Diethylether wird 2 h nicht vorgetrockneter Sauerstoff geleitet. Der entstehende Alkohol 13 wird abfiltriert (D 3) und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.18 g (4.3 %), Smp. 119 - 121 °C. - IR (KBr): 3300 - 3000 m,b (OH); 1642 ss (C=C); 1179 cm^{-1}, sst (P=O). - MS (70 eV): m/e = 534 (1 %, M^+); 202 (53, $Ph_2PO + H$); 201 (100, Ph_2PO^+); 185 (2, Ph_2P^+); 131 (13, $PhCH=CHCO^+$); 103 (7, $PhCH=CH^+$); 77 (27, Ph^+).

VII. Darstellung der unterschiedlich P-substituierten Acylphosphanoxide 14 und des gemischten Enols (Z)-15

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 14d,e aus dem entsprechenden Säurechlorid und $PhP[OCH(CH_3)_2]_2$: 5,0 mmol Säurechlorid und die äquimolare Menge $PhP[OCH(CH_3)_2]_2$ werden bei -196 °C ohne Lösungsmittel vereinigt. Nach vorsichtigem Erwärmen auf Raumtemp. läßt man das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion 4 h stehen. Nach Abziehen von $(CH_3)_2CHCl$ und Zugabe von 20 ml n-Hexan rührt man 1 h bei 20 °C. Im Gegensatz zu den Nebenprodukten gehen 14d und 14e in Lösung und fallen nach Abdekantieren und Abziehen des n-Hexans i. Hochvak. als gelbe Öle an.

1) (3-Methylbutenoyl)isopropyloxy(phenyl)phosphanoxid (14d): Ausb. 1.01 g (75.9 %). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 18.03 (s).

$C_{14}H_{19}O_3P$ (266.3) Ber. C 63.15 H 7.19 P 11.63
Gef. C 63.41 H 7.29 P 11.85

2) (2-Methylbutenoyl)isopropyloxy(phenyl)phosphanoxid (14e): Ausb. 0.54 g (40.6 %). - $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 20.21 (s).

$C_{14}H_{19}O_3P$ (266.3) Ber. C 63.15 H 7.19 P 11.63
Gef. C 63.34 H 6.56 P 11.47

3) 2-Methyl-(Z)-3-diphenylphosphoryl-1-[isopropyloxy(phenyl)-phosphoryl]-1-buten-1-ol ((Z)-15): Zu 0.54 g (2 mmol) 14e wird die äquimolare Menge (0.40 g, 2 mmol) $HP(O)Ph_2$ in 100 ml Diethylether gegeben. Nach 72 h Rühren bei 20 °C wird ausgefallenes (Z)-15 abfiltriert (D 3) und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.56 g (58.9 %). Zers.-P. > 112 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 468 (M^+). - Raman (Festkörper): 1616 m (C=C); 1209 s, 1183 cm^{-1}, m (P=O). - $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 23.31 (s, PCO); 33.03 (s, PC).

$C_{26}H_{30}O_4P_2$ (468.5) Ber. C 66.66 H 6.46 P 13.22
Gef. C 66.66 H 5.74 P 13.44

VIII. Darstellung der Ester 2, 3, der Säuren 4, 5 und des Säurechlorids 6

1) Ethyl(3-phenyl-3-N-imidazolyl)propenoat (2k): Ein Gemisch aus 24.2 g (138.9 mmol) Ethyl(3-phenyl)propinoat, 9.46 g (138.9 mmol) Imidazol und 70 ml Ethanol wird 96 h unter Rückfluß gerührt. Die Ölbadtemperatur darf dabei 100 °C nicht überschreiten, da sonst Nebenreaktionen auftreten. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Zugabe von 30 ml Diethylether wird kristallines, farbloses 2k abfiltriert (D 3), mit je 15 ml

n-Hexan mehrmals gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Ausbeite von 2k erhöht man durch Einengen der Mutterlauge. Ausb. 19.71 g (58.6 %), Smp. 62 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 233, 275 nm. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.21 (t, $^3J_{HH}$ = 6.98 Hz; $OCH_2\underline{CH_3}$); 4.15 (q, $^3J_{HH}$ = 6.98 Hz; $O\underline{CH_2}CH_3$); 6.25 (s, C=C<u>H</u>C(O)); 6.94 (s, Imidazol-H); 7.17 (s, Imidazol-H); 7.21 - 7.52 (m, Ph); 7.60 (s, Imidazol-H). - MS (70 eV): m/e = 242 (32 %, M^+); 197 (21 %, M - OC_2H_5); 175 (5 %, M -); 169 (6 %, M - CO - OC_2H_5); 129 (19 %, Ph-C=CHCO - H); 68 (9 %,).

$C_{14}H_{14}N_2O_2$ (242.3) Ber. C 69.41 H 5.82 N 11.56
Gef. C 69.45 H 5.89 N 11.53

2) Methyl-(E)-(3-N-imidazolyl)propenoat (2i): Ein Gemisch aus 20.7 g (246.2 mmol) Methylpropinoat, 16.76 g (246.2 mmol) Imidazol und 140 ml Toluol werden 45 h unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird das ausgefallene Produkt 2i abfiltriert (D 3) und aus 10 ml Ethanol umkristallisiert. Es fallen braungelbe Kristalle an. Ausb. 14.21 g (37.9 %), Smp. 110 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 238, 276 nm. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.81 (s, OCH_3); 6.10 (d, $^3J_{HH}$ = 14.15 Hz; CH=C<u>H</u>CO); 7.17 (s, Imidazol-H); 7.18 (s, Imidazol-H); 7.78 (s, Imidazol-H); 7.92 (d, $^3J_{HH}$ = 14.15 Hz; C<u>H</u>=CHCO). - MS (70 eV): m/e = 152 (100 %, M^+); 121 (59, M - OCH_3); 93 (21, M - OCH_3 - CO); 85 (2, M -); 68 (9,).

$C_7H_8N_2O_2$ (152.2) Ber. C 55.26 H 5.30 N 18.41
Gef. C 55.67 H 5.56 N 18.72

3) Methyl-(Z)-(3-N-1,2,4-triazolyl)propenoat (3i): Eine Lösung von 1.75 g (20.8 mmol) Methylpropinoat und 1.435 g (20.8 mmol) 1,2,4-Triazol in 50 ml Methanol wird 52 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abziehen des Methanols i. Vak. und Zugabe von 20 ml Ether wird 3i abfiltriert (D 3) und aus 5 ml Methanol umkristallisiert. Es fallen orangefarbene Kristalle an. Ausb. 1 g (31.4 %), Smp. 145- 147 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 238, 246 nm. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.81 (s, OCH_3); 5.79 (d, $^3J_{HH}$ = 10.50 Hz; CH=CHCO); 6.97 (d, $^3J_{HH}$ = 10.50 Hz; CH=CHCO); 8.22 (s, Triazol-H); 8.88 (s, Triazol-H). - MS (70 eV): m/e = 153 (60 %, M^+); 138 (4, M - CH_3); 122 (86, M - OCH_3); 85 (10, M - $^+$); 69 (100, H- $^+$).

$C_6H_7N_3O_2$ (153.1) Ber. C 47.06 H 4.61 N 27.44
Gef. C 47.16 H 4.66 N 27.91

4) 1-N-(1-Carbonsäure-2-phenylethen-2-yl)imidazoliumchlorid (4k): Eine Lösung von 11.4 g (47,0 mmol) 2k in 40 ml Ethanol und 3 ml H_2O wird nach Zugabe von 2.64 g (47,0 mmol) KOH 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Ethanol i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 30 ml Wasser aufgenommen und mit eiskalter konz. Salzsäure auf pH = 1 - 2 angesäuert. Farbloses 4k wird abfiltriert (D 3) und i. Vak. getrocknet. Die Ausbeute wird nach Einengen der Mutterlauge erhöht. Ausb. 9.08 g (77 %), Zers.-P. > 176 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 234, 277 nm. - ^{1}H-NMR (CD_3OD): δ = 6.88 (s, C=CHC(O)); 7.41 - 7.78 (m, Ph + Imidazol-H); 9.23 (s, Imidazol-H). - MS (70 eV): m/e = 214 (34 %, M - HCl; bez. auf ^{35}Cl); 197 (51, M - HCl - OH);

186 (41, M - HCl - CO); 170 (22, M - HCl - CO_2); 169 (24, M - HCl - CO_2 - H); 147 (7, M - HCl -); 68 (100,).

$C_{12}H_{11}ClN_2O_2$ (250.7) Ber. C 57.49 H 4.42 Cl 14.15 N 11.17
Gef. C 58.05 H 4.11 Cl 15.05 N 11.21

5) (E)-1-N-(1-Carbonsäureethen-2-yl)imidazoliumchlorid (4i): 5.84 g (38.4 mmol) 2i werden mit 20 ml 6n HCl versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen der Lösung wird ausgefallenes, farbloses 4i abfiltriert (D 3) mit 10 ml Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 4.82 g (71.9 %), Zers.-P. > 190 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 237, 251, 256, 262 nm. - ^{1}H-NMR (CD_3OD): δ = 6.70 (d, $^3J_{HH}$ = 14.31 Hz; CH=CHCO); 7.72 (s, Imidazol-H); 8.14 (s, Imidazol-H); 8.18 (d, $^3J_{HH}$ = 14.31 Hz; CH=CHCO); 9.38 (s, Imidazol-H). - MS (70 eV): m/e = 138 (100 %, M - HCl; bez. auf ^{35}Cl); 121 (9, M - HCl - OH); 110 (41, M - HCl - CO); 94 (13, M - HCl - CO_2); 71 (2, M - HCl -); 68 (12,).

$C_6H_7ClN_2O_2$ (174.6) Ber. C 41.28 H 4.04 Cl 20.31 N 16.04
Gef. C 40.56 H 4.53 Cl 19.74 N 15.47

6) (Z)-1-N-(1-Carbonsäureethen-2-yl)1,2,4-triazoliumchlorid (5i): 1.5 g (9.8 mmol) 3i werden mit 15 ml 6n HCl versetzt und 3 h unter Rückfluß gerührt. Nach Einengen der Lösung wird farbloses 5i abfiltriert (D 3), mit 5 ml Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.63 g (36.6 %). Zers.-P. > 130 °C. - UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 239, 240, 255 nm. - MS (70 eV): m/e = 139 (41 %,

M - HCl; bez. auf ^{35}Cl); 122 (6, M - HCl - OH); 112 (11, M - Cl - CO); 95 (100, M - HCl - CO_2); 70 (9, M - HCl -); 68 (60,).

$C_5H_6ClN_3O_2$ (175.6) Ber. C 34.20 H 3.45 Cl 20.19 N 23.93
Gef. C 33.82 H 3.26 Cl 20.32 N 23.77

7) 1-N-(1-Chlor-3-phenyl-2-propen-1-on-3-yl)imidazoliumchlorid (6k): Ein Gemisch aus 0.85 g (3.4 mmol) 4k und 0.61 g (5.1 mmol) $OSCl_2$ wird 20 h bei 55 °C gerührt. Nach Abziehen von überschüssigem $OSCl_2$ im Vakuum erhält man hellbraunes 6k in quant. Ausb. Zers.-P. > 130 °C. - MS (70 eV): m/e = 232 (6 %, M - HCl; bez. auf ^{35}Cl); 197 (92, M - HCl - Cl); 165 (75, M - HCl -); 129 (20, PhC=CHCO - H); 102 (100, $PhC{\equiv}CH^+$); 68 (8,).

$C_{12}H_{10}Cl_2N_2O$ (269.1) Ber. C 53.55 H 3.75 Cl 26.35 N 10.41
Gef. C 54.02 H 4.19 Cl 26.70 N 10.55

Kristallstrukturen von $Ph_2(O)P\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH{=}C(OH)P(O)Ph_2$ ((E)-9d) und $(CH_3)_2C{=}CHC[(O)PPh_2][OP(O)Ph_2]H$ (10d)

Farblose, quaderförmige Einkristalle von (E)-9d erhält man aus Ether. Abmessungen des untersuchten Einkristalls: 0.3 x 0.3 x 0.2 mm^3. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer, sie wurden anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel mit einer Ausgleichsrechnung verfeinert. Aus den gefundenen

Auslöschungen folgte die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ mit $\underline{a}$ = 1601.9(4), $\underline{b}$ = 948.8(3), $\underline{c}$ = 1704.0(4) pm, $\underline{\beta}$ = 99.08(5)°, $\underline{Z}$ = 4, $\underline{d}_{ber.}$ = 1.263 g/cm^3, $\underline{V}$ = 2557.4 · 10^6 pm^3. Die Intensitäten wurden im Beugungswinkelbereich von Θ = 3 - 22° mit ω/Θ-Scan vermessen. Von 6494 erfaßten Reflexen verblieben nach der Mittelung 2969 Intensitäten mit $I \geq 1\sigma(I)$. Die Lösung der Struktur gelang mit den direkten Methoden[123]. Eine Verfeinerung der Lageparameter aller Atome mit isotropen Temperaturfaktoren ergab einen R-Wert von 0.125. Bei Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich der Gütefaktor auf 0.078. In diesem Stadium wurden die H-Atome der Phenylgruppen berechnet und in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Die anschließende Differenzfouriersynthese zeigte dann die Lagen der noch fehlenden H-Atome, deren Einschluß in die Berechnung schließlich zum endgültigen R-Wert von 0.048 führte[124].

10d bildet aus Ether ebenfalls quaderförmige, farblose Einkristalle. Abmessungen des untersuchten Einkristalls: 0.2 x 0.2 x 0.4 mm^3. Aus Bürger-Präzessionsaufnahmen folgte die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ mit $\underline{a}$ = 992.3(3), $\underline{b}$ = 844.7(4), $\underline{c}$ = 3055.9(9) pm, $\underline{\beta}$ = 91.09(6)°, $\underline{Z}$ = 4, $\underline{d}_{ber.}$ = 1.262 g/cm^3, $\underline{V}$ = 2561.1·10^6 pm^3. Die Gitterkonstanten wurden anhand von 24 koinzidenzfreien Linien einer Guinieraufnahme verfeinert. Die Registrierung der Intensitäten erfolgte auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer im Beugungswinkelbereich von Θ = 3 - 21° mit ω/Θ-Scan. Nach der Mittelung über die äquivalenten Teile des reziproken Gitters ergaben sich 2424 Reflexe mit einer Intensität $I \geq 1\sigma(I)$. Die Lösung der Struktur

erfolgte mit den direkten Methoden[123]. Mit isotropen Temperaturfaktoren für alle Atome konvergierte der R-Wert zu 0.11. Eine Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern führte auf einen Gütefaktor von 0.078. Die H-Atome der Phenylgruppen wurden berechnet, die anderen H-Atome aus einer Differenzfouriersynthese entnommen und in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Hierbei resultierte ein endgültiger R-Wert von 0.049[124].

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) H. ALBERS, W. KÜNZEL und W. SCHÜLER, Chem. Ber. 85, 239 (1952).

2) K. ISSLEIB und E. PRIEBE, Chem. Ber. 92, 3183 (1959).

3) E. LINDNER und H. KRANZ, Z. Naturforsch. 22b, 675 (1967).

4) E. LINDNER und H. KRANZ, Chem. Ber. 101, 3438 (1968).

5) K. ISSLEIB und O. LÖW, Z. Anorg. Allg. Chem. 346, 241 (1966).

6) E. LINDNER und H.-D. EBERT, Z. Naturforsch. 26b, 733 (1971).

7) E. LINDNER, H.-D. EBERT, K. GEIBEL und A. HAAG, Chem. Ber. 104, 3121 (1971).

8) H. KUNZEK, M. BRAUN, E. NESENER und K. RÜHLMANN, J. Organomet. Chem. 49, 149 (1973).

9) H. J. BECHER, D. FENSKE und E. LANGER, Chem. Ber. 106, 177 (1973).

10) G. BECKER, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 242 (1976).

11) E. LINDNER, H.-D. EBERT, H. LESIECKI und G. VORDERMAIER, Angew. Chem. 89, 276 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 269 (1977).

12) K. ISSLEIB, K. MOHR und H. SONNENSCHEIN, Z. Anorg. Allg. Chem. 408, 266 (1974).

13) E. LINDNER und G. FREY, Chem. Ber. 113, 2769 (1980).

14) E. LINDNER, M. STEINWAND und S. HOEHNE, Chem. Ber. 115, 2478 (1982).

15) R. G. KOSTYANOVSKY, V. V. YAKSHIN und S. L. ZIMONT, Tetrahetron 24, 2995 (1967).

16) R. G. KOSTYANOVSKY, V. V. YAKSHIN und S. L. ZIMONT, Izv. Akad Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 1398; C. A. 68, 38943b (1967).

17) R. G. KOSTYANOVSKY, V. V. YAKSHIN und I. I. CHERVIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR 188, 366 (1969); C. A. 72, 11915g (1970).

18) E. LINDNER und H. LESIECKI, Z. Naturforsch. 33b, 849 (1978).

19) E. LINDNER und D. HÜBNER, Chem. Ber., im Erscheinen.

20) H. LESIECKI, E. LINDNER und G. VORDERMAIER, Chem. Ber. 112, 793 (1979).

21) G. FREY, H. LESIECKI, E. LINDNER und G. VORDERMAIER, Chem. Ber. 112, 763 (1979).

22) E. LINDNER und M. STEINWAND, Z. Naturforsch. 37b, 407 (1982).

23) E. LINDNER und G. VORDERMAIER, Chem. Ber. 112, 1456 (1979).

24) E. LINDNER und A. THASITIS, Chem. Ber. 107, 2841 (1974).

25) E. LINDNER und A. THASITIS, Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 35 (1974).

26) E. LINDNER, M. STEINWAND und S. HOEHNE, Angew. Chem. 94, 395 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 355 (1982).

27) G. BECKER und E. A. V. EBSWORTH, Angew. Chem. 83, 172 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 186 (1971).

28) E. LINDNER, M. STEINWAND und S. HOEHNE, Chem. Ber. 115, 2181 (1982).

29) A. N. PUDOVIK und T. M. SUDAKOVA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 190, 1121 (1970); C. A. 72, 132877n (1970).

30) E. A. ISHMAEVA, M. G. ZIMIN, R. M. GALEEVA und A. N. PUDOVIK Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 538; C. A. 75, 76925z (1971).

31) P. SARTORI und M. THOMZIK, Z. Anorg. Allg. Chem. 394, 157 (1972).

32) P. SARTORI und R. HOCHLEITNER, Z. Anorg. Allg. Chem. 404, 164 (1974).

33) D. J. H. SMITH und S. TRIPPETT, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1975, 963.

34) P. SARTORI, R. H. HOCHLEITNER und G. HÄGELE, Z. Naturforsch. 31b, 76 (1976).

35) S. MUSIEROWICZ und W. T. WASZKUC, Phosphorus and Sulfur 3, 345 (1977).

36) R. S. DAVIDSON, R. A. SHELDON und S. TRIPPETT, J. Chem. Soc. C 1967, 1547.

37) P. F. CANN, S. WARREN und M. R. WILLIAMS, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972, 2377.

38) E. A. ISHMAEVA und A. N. PUDOVIK, Vop. Stereokhim. 1971, 141; C. A. 77, 113723w (1972).

39) N. J. DE'ATH, S. T. McNEILLY und J. A. MILLER, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1976, 741.

40) BASF AKTIENGESELLSCHAFT (Erf. A. HESSE, P. LECHTKEN, W. NICOLAUS und D. SCHOLZ), D. B. P. 2 830 928 (31. Jan. 1980); C. A. 92, 182106u (1980).

41) BASF AKTIENGESELLSCHAFT (Erf. P. LECHTKEN, I. BUETHE und A. HESSE), D. B. P. 2 830 927 (31. Jan. 1980); C. A. 93, 46823u (1980).

42) BASF AKTIENGESELLSCHAFT (Erf. A. HESSE, P. LECHTKEN, W. NICOLAUS und D. SCHOLZ), E. P. 0 007 086 (10. Febr. 1982); C. A., im Erscheinen.

43) BASF AKTIENGESELLSCHAFT (Erf. P. LECHTKEN, I. BUETHE, B. BRONSTERT, A. HESSE, G. HOFFMANN, M. JACOBI, J. LYNCH, W. TRIMBORN und R. VYVIAL), E. P. 0 007 508 (Anmeldung 06. Febr. 1980).

44) G. SCHRADER, Angew. Chem. 62, 471 (1950).

45) G. SCHRADER, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1963.

46) K. H. BÜCHEL, Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, S. 22, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1977 und dort zit. Lit.

47) FISONS Ltd. (Erf. A. C. BAILLIE, B. J. WRIGHT und K. WRIGHT), E. P. 0 009 348 (02. Apr. 1980); C. A. 93, 186559n (1980).

48) E. LINDNER, H.-D. EBERT und H. LESIECKI, Angew. Chem. 88, 25 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 41 (1976).

49) R. S. DAVIDSON, R. A. SHELDON und S. TRIPPETT, J. Chem. Soc. C 1968, 1700.

50) Y. OGATA und H. TOMIOKA, J. Org. Chem. 35, 596 (1970).

51) L. A. R. HALL und C. W. STEPHENS, J. Am. Chem. Soc. 78, 2565 (1965).

52) K. D. BERLIN und H. A. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. 86, 3862 (1964).

53) M. KOJIMA, M. YAMASHITA, H. YOSHITA, T. OGATA und S. INOKAWA, Synthesis 1979, 147.

54) J. A. MILLER und D. STEWART, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1977, 1898.

55) M. REGITZ, W. ANSCHÜTZ und A. LIEDHEGENER, Chem. Ber. 101, 3734 (1968).

56) E. LINDNER und G. VORDERMAIER, Z. Naturforsch. 33b, 1457 (1978).

57) A. E. ARBUSOV, J. Russ. Phys. Chem. Ges. 42, 395 (1910).

58) A. E. ARBUSOV und K. V. NIKONOROV, Zh. Obshch. Khim. 18, 2008 (1948); C. A. 43, 3801i (1949).

59) M. I. KABACHNIK und P. A. ROSSIISKAYA, Bull. Acad. Sci. U. R. S. S., Classe Sci. Chim, 1945, 364; C. A. 40, 4688^{5} (1946).

60) E. LINDNER und J. C. WUHRMANN, Chem. Ber. 114, 2272 (1981).

61) E. LINDNER und H. LESIECKI, Chem. Ber. 112, 773 (1979).

62) E. LINDNER und G. FREY, Chem. Ber. 113, 3268 (1980).

63) E. LINDNER und G. FREY, Z. Naturforsch. 35b, 1150 (1980).

64) A. SZPALA, J. C. TEBBY und D. V. GRIFFITHS, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1981, 1363.

65) R. S. MARMOR und D. SEYFERTH, J. Org. Chem. 36, 128 (1971).

66) Loc. Lit. 46), S. 151.

67) G. L. MATEVOSYAN, A. V. ZHURAVLEN, R. M. MATYUSHICHEVA und P. M. ZAVLIN, J. Gen. Chem. 50, 1217 (1980).

68) G. L. MATEVOSYAN, R. M. MATYUSHICHEVA, S. P. PUDNIK und P. M. ZAVLIN, J. Gen. Chem. 50, 52 (1980).

69) E. LINDNER und E. TAMOUTSIDIS, Chem. Ber., im Erscheinen.

70) E. LINDNER und E. TAMOUTSIDIS, Z. Naturforsch. 38b, im Erscheinen.

71) K. ISSLEIB und R. KÜMMEL, Z. Naturforsch. 22b, 784 (1976).

72) H. LESIECKI, Dissertation, Univ. Tübingen 1978.

73) H. SCHUMANN, O. STELZER, J. KUHLMEY und U. NIETERREUTHER, J. Organomet. Chem. 28, 105 (1971).

74) D. HÜBNER, Dissertation, Univ. Tübingen 1983.

75) E. LINDNER, G. FUNK und S. HOEHNE, Chem. Ber. 114, 2465 (1981).

76) S. O. GRIM, D. A. WHEATLAND und W. McFARLANE, J. Am. Chem. Soc. 89, 5573 (1967).

77) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI und D. H. WILLIAMS, Mass Spectrometry of Organic Compounds, Halden Day, San Francisco 1967.

78) D. H. WILLIAMS, R. S. WARD und R. C. COOKS, J. Am. Chem. Soc. 90, 966 (1968).

79) R. G. KOSTYANOVSKY, V. G. PLEKHANOV, K. KHAFIZOV, L. M. ZAGURSKAYA, G. K. KARDORKINA und Y. I. ELNATANOV, Org. Mass Spectrom. 7, 1113 (1973).

80) H. SCHWARZ, G. ZON und F.-P. ZSUI, Org. Mass Spectrom. 10, 1160 (1975).

81) G. VORDERMAIER, Dissertation, Univ. Tübingen 1978.

82) G. L. KENYON und F. H. WESTHEIMER, J. Am. Chem. Soc. 88, 3557 (1966).

83) C. BENZRA und G. OURISSON, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 1825.

84) D. GLOYNA, H. KÖPPEL und H.-G. HENNING, J. Prakt. Chem. 316, 832 (1974).

85) A. A. PETROV, B. I. IONIN und V. M. IGNATYEV, Tetrahedron Lett. 24, 15 (1968).

86) G. FREY, Dissertation, Univ. Tübingen 1980.

87) E. LINDNER, E. TAMOUTSIDIS, W. HILLER und R. FAWZI, Chem. Ber., im Erscheinen.

88) E. LINDNER und H. KERN, unveröffentlichte Ergebnisse.

89) H. R. CHRISTEN, Grundlagen der Organischen Chemie, 3. Aufl., S. 615, Verlag Sauerländer AG, Aarau; Diesterweg Salle, Frankfurt am Main 1975.

90) L. LARSSON und L.-E. TAMMELIN, Acta Chem. Scand. 15, 349 (1961).

91) W. DISTELDORF und M. REGITZ, Chem. Ber. 109, 546 (1976).

92) S. HOEHNE, H. LESIECKI, H.-D. EBERT, E. LINDNER und J. STRÄHLE, Z. Naturforsch. 32b, 707 (1977).

93) D. W. J. CRUICKSHANK, Acta Crystallogr. 17, 677 (1964).

94) K. OLIE, Acta Crystallogr., Sect. B 27, 1459 (1971).

95) E. O. SCHLEMPER, Acta Crystallogr., Sect. B 38, 1619 (1982).

96) D. SEMMINGSEN, Acta Chem. Scand., Ser. B 28, 141 (1974).

97) G. LUNDGREN und B. AURIVILLIUS, Acta Chem. Scand. 18, 1642 (1964).

98) H. REIMLINGER und C. H. MOUSSEBOIS, Chem. Ber. 98, 1805 (1965).

99) H. REIMLINGER und J. F. M. OTH, Chem. Ber. 97, 331 (1964).

100) R. NEIDLEIN und G. JEROMIN, J. Chem. Research (S) 1980, 232.

101) R. NEIDLEIN und G. JEROMIN, J. Chem. Research (M) 1980, 3084.

102) Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, 13. Aufl., S. 457 und S. 469, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1974.

103) W. L. WALTON und R. B. HUGHES, Anal. Chem. 28, 1388 (1956).

104) W. L. WALTON und R. B. HUGHES, J. Am. Chem. Soc. 79, 3985 (1957).

105) D. H. WILLIAMS und I. FLEMING, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, 3. Aufl., S. 109, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1975.

106) H. GÜNTHER, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 372, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1973.

107) L. I. SMITH und V. A. ENGELHARDT, J. Am. Chem. Soc. 71, 2672 (1949).

108) G. BARGER, W. F. MARTIN und W. MITCHELL, J. Chem. Soc. 1937, 1822.

109) C. E. REHBERG, M. B. DIXON und C. H. FISCHER, J. Am. Chem. Soc. 67, 209 (1945).

110) R. APPEL und K. GEISLER, J. Organomet. Chem. 112, 61 (1976).

111) D. WITTENBERG und H. GILMAN, J. Org. Chem. 23, 1063 (1958).

112) M. M. RAUHUT und H. A. CURRIER, J. Org. Chem. 26, 4626 (1961).

113) H. KÖHLER und A. MICHAELIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 816 (1877).

114) A. MICHAELIS und C. PANEK, Liebigs Ann. Chem. 212, 203 (1882).

115) T. H. SIDDALL und C. A. PROHASKA, J. Am. Chem. Soc. 84, 3467 (1962).

116) G. BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. III, S. 1866, Verlag F. Enke, Stuttgart 1981.

117) W. SCHÖNIGER, Microchim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

118) A. DIRSCHEL und F. ERNE, Microchim. Acta 1961, 866.

119) B. WURZSCHMITT, Chemiker-Ztg. 74, 356 (1950).

120) S. W. PARR, J. Am. Chem. Soc. 30, 764 (1908).

121) E. SCHULEK und I. BOLDIZSAR, Z. Analyt. Chem. 120, 410 (1940).

122) B. SCHMITZ, Z. Analyt. Chem. 45, 512 (1906).

123) Programmsystem SHEL-76 von G. SHELDRICK, Universität Cambridge 1976; Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.

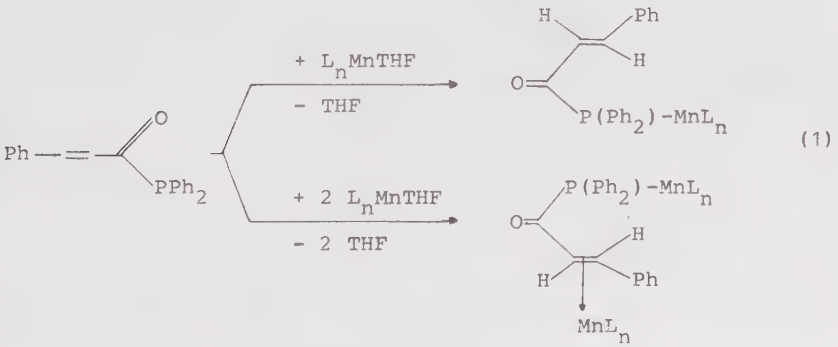
124) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50342, des Autors und des Zeitschriftenzitats[87] angefordert werden.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Im Gegensatz zu den in der Literatur ausführlich beschriebenen Acyl- und Aroyl(diphenyl)phosphanen und -phosphanoxiden waren entsprechende Verbindungen des Typs $RC(O)PPh_2$ mit α,β-ungesättigten Acylresten bislang unbekannt. Für R = $CH_2{=}CCH_3$, $(CH_3)_2C{=}CH$, $CH_3CH{=}CCH_3$, PhCH=CH, N-C(Ph)=CH erhält man sie durch Einwirkung von $(CH_3)_3SiPPh_2$ auf die Säurechloride RC(O)Cl. Die Acylphosphane mit R = $CH_2{=}CH$ und $CH_3CH{=}CH$ entziehen sich der Isolierung, da Polymerisation bzw. Zersetzung eintritt.

Am Beispiel von $PhCH{=}CHC(O)PPh_2$ konnte gezeigt werden, daß sich die PPh_2-Gruppe unter Bildung eines N-Imidazolids durch Imidazol substituieren läßt, wobei freiwerdendes Diphenylphosphan an die Doppelbindung addiert wird. Die Phosphinylgruppe befindet sich am β-C-Atom.

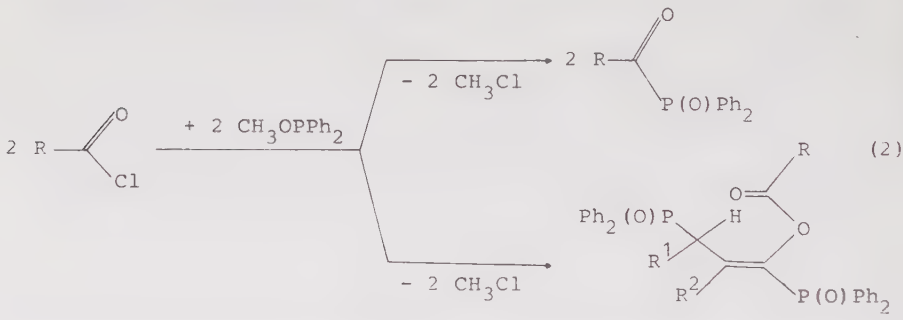
Um festzustellen ob $PhCH{=}CHC(O)PPh_2$ in Metallkomplexen seinen ambivalenten Charakter entfaltet, wurde es mit L_nMnTHF [L_n = $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_2$] umgesetzt. In Abhängigkeit vom Molver-



(1)

hältnis erhält man entweder einen nur P-koordinierten oder einen Komplex, in dem der zweite Übergangsmetallrumpf auch an die Doppelbindung des Phosphans fixiert ist.

Aus der Arbusov-Reaktion von RC(O)Cl mit CH_3OPPh_2 sind für R = $(CH_3)_2C{=}CH$ und $CH_3CH{=}CCH_3$ die reaktiven, gegenüber Feuchtigkeit sehr empfindlichen α,β-ungesättigten Acyl(diphenyl)-phosphanoxide $RC(O)P(O)Ph_2$ und für R = $CH_3CH{=}CH$, $CH_2{=}CCH_3$ sowie PhCH=CH die kristallinen, farblosen E-isomeren Ester $Ph_2(O)P\text{-}CHR^1\text{-}CR^2{=}C[P(O)Ph_2]OC(O)R$ [R^1 = CH_3, R^2 = H; R^1 = H, R^2 = CH_3; R^1 = Ph, R^2 = H] zugänglich.

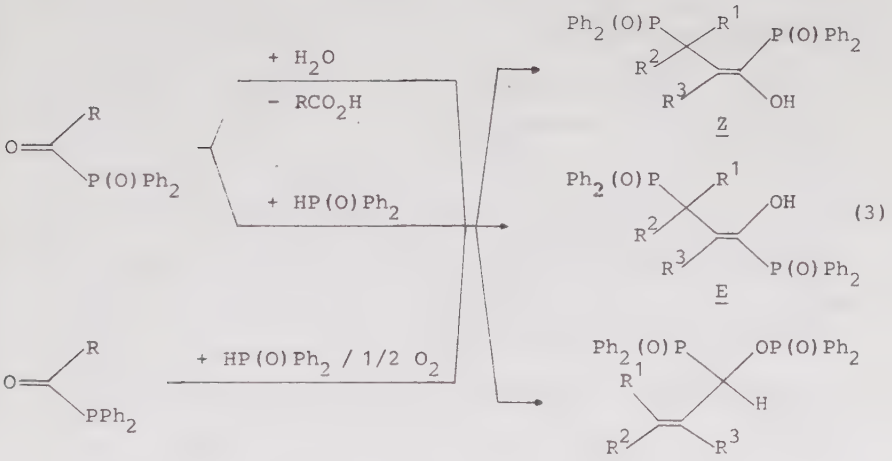


(2)

Am Beispiel von (E)-2-Butensäurechlorid wird der Mechanismus der Bildung oben genannter Ester bewiesen. Als charakterisierbare Zwischenstufe tritt dabei der E-isomere Enolether $Ph_2(O)P\text{-}CHCH_3\text{-}CH{=}C[P(O)Ph_2]OCH_3$ auf, der sich mit weiterem (E)-2-Butensäurechlorid unter Abspaltung von CH_3Cl zu $Ph_2(O)P\text{-}CHCH_3\text{-}CH{=}C[P(O)Ph_2]OC(O)CH{=}CHCH_3$ umsetzt.

Die Hydrolyse der α,β-ungesättigten Acyl(diphenyl)phosphanoxide $RC(O)P(O)Ph_2$ [R = $CH_2{=}CCH_3$, $(CH_3)_2C{=}CH$, $CH_3CH{=}CCH_3$] liefert durch Angriff von intermediär entstehendem $HP(O)Ph_2$ am β-C-Atom der Phosphanoxide unter 1,4-Addition die neuartigen

E-isomeren diphosphorylierten Enole $Ph_2(O)P\text{-}CR^1R^2\text{-}CR^3{=}C(OH)P(O)Ph_2$ [R^1 = H, R^2 = H, R^3 = CH_3; R^1 = CH_3, R^2 = CH_3, R^3 = H]. Daneben wird das Z-Isomere [R^1 = CH_3, R^2 = H, R^3 = CH_3] und in einer Konkurrenzreaktion infolge sterischer Hinderung der beiden β-ständigen Methylgruppen unter Addition von $HP(O)Ph_2$ an die Carbonylgruppe von $(CH_3)_2C{=}CHC(O)P(O)Ph_2$ auch das Phosphinat $(CH_3)_2C{=}CHC[(O)PPh_2][OP(O)Ph_2]H$ isoliert.



(3)

Die Enole $Ph_2(O)P\text{-}CR^1R^2\text{-}CR^3{=}C(OH)P(O)Ph_2$ [R^1 = CH_3, R^2 = CH_3, R^3 = H; R^1 = CH_3, R^2 = H, R^3 = CH_3] erhält man auch aus $RC(O)P(O)Ph_2$ [R = $(CH_3)_2C{=}CH$, $CH_3CH{=}CCH_3$] und $HP(O)Ph_2$ oder aus dem Acylphosphan $RC(O)PPh_2$ [R = $CH_3CH{=}CCH_3$] durch Oxidation mit Sauerstoff bei Anwesenheit von $HP(O)Ph_2$.

Zum Studium des Mechanismus der Hydrolyse wurde für R = $(CH_3)_2C{=}CH$ gezielt D_2O bzw. $DP(O)Ph_2$ eingesetzt, wobei das entsprechende deuterierte E-isomere Enol entstanden ist. Das diphosphorylierte Enol $Ph_2(O)P\text{-}CHCH_3\text{-}CH{=}C(OH)P(O)Ph_2$ bildet sich

bei der Einwirkung des (E)-2-Butensäurechlorids auf CH_3OPPh_2 über den nicht isolierten Enolether $Ph_2(O)P\text{-}CHCH_3\text{-}CH{=}C(OCH_3)P(O)Ph_2$ und nachfolgender Umsetzung mit $HP(O)Ph_2$.

Die Enole wurden anhand des Beispiels des E-Isomeren $Ph_2(O)P\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH{=}C(OH)P(O)Ph_2$ sowie seines konstitutionsisomeren Phosphinats $(CH_3)_2C{=}CHC[(O)PPh_2][OP(O)Ph_2]H$ röntgenographisch untersucht. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit Z = 4. Zwischen der OH- und der am C3-Atom gebundenen Phosphorylgruppe befindet sich eine Wasserstoffbrückenbindung. Der P=O-Abstand ist entsprechend aufgeweitet. Die IR- und Raman-Spektren sprechen dafür, daß nur in den E-isomeren Enolen solche H-Brücken auftreten.

Während bei der Umsetzung von methylsubstituierten α,β-ungesättigten Acyl(diphenyl)phosphanoxiden mit Wasser im wesentlichen ein Angriff des sekundären Phosphanoxids am β-C-Atom des ungesättigten Phosphanoxids stattfindet, wird $HP(O)Ph_2$ bei der Phenylverbindung $PhCH{=}CHC(O)PPh_2$ in Gegenwart von Sauerstoff an die Carbonylgruppe des intermediär auftretenden Oxids unter Bildung des Alkohols $PhCH{=}CHC[(O)PPh_2]_2OH$ addiert. Dieser unterschiedliche Reaktionsablauf ist auf sterische und elektronische Faktoren zurückzuführen.

Schließlich wurde auch noch das reaktive Verhalten unterschiedlich P-substituierter Acylphosphanoxide des Typs $RC(O)P(O)Ph[OCH(CH_3)_2]$ [R = $(CH_3)_2C{=}CH$, $CH_3CH{=}CCH_3$] gegenüber Wasser und $HP(O)Ph_2$ geprüft. Der Austausch einer Phenyl- durch die $(CH_3)_2CHO$-Gruppe am Phosphor führt zu einer erheblichen Reaktivitätsabnahme. So verhalten sich diesbezügliche Phosphan-

oxide gegenüber Wasser resistent. Die ausgesprochen träge verlaufende Addition von $HP(O)Ph_2$ gibt im Falle von $CH_3CH=C(CH_3)C(O)P(O)Ph[OCH(CH_3)_2]$ das gemischte Z-isomere Enol $Ph_2(O)P-CH(CH_3)-C(CH_3)=C(OH)P(O)Ph[OCH(CH_3)_2]$.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer, W. Braun, E. Breitmaier, G. Gauglitz, F. Gönnnenwein, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, D. Krug, S. Kemmler-Sack, U. Kunze, E. Lindner, I.-P. Lorenz, H. Krüger, H. Mauser, E. Müller, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, W. Pracht, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, V. Schurig, F. F. Seelig, H. Stegmann, H. Suhr, J. Strähle, W. Voelter, W. Zeil.

L E B E N S L A U F

Efstathios Tamoutsidis

17.09.1952	geboren in Akropotamia/Kilkis/Griechenland
	Eltern: Georgios Tamoutsidis, Landwirt
	Maria Tamoutsidis, geb. Romanidis
1981	Heirat mit Inge, geb. Weinläder
1982	Geburt der Tochter Maria

Schulbesuch

1958 - 1965	Volksschule in Akropotamia/Griechenland
1965 - 1971	Gymnasium in Kilkis/Griechenland
1971 - 1972	Sprachlehrgang am Geothe-Institut in Radolfzell
1973	Prüfung zur Feststellung der Hochschulreife

Studium

1973	Studium der Physik an der Universität Tübingen
1973 - 1980	Studium der Chemie an der Universität Tübingen
April 1976	Diplom-Vorexamen
Juni 1979	Diplom-Hauptexamen
Sept. 1979 - Jan. 1980	Diplomarbeit: Darstellung, Eigenschaften und Charakterisierung neuartiger Acyl(diphenyl)-phosphane und deren Oxide mit ungesättigten aliphatischen Resten in der Acylgruppe
Febr. 1980 - Febr. 1983	Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353